



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

---

---

FACULTAD DE CIENCIAS

Experimentos computacionales de  
monocapas con surfactantes anionicos  
y no ionicos en una interfase agua/aceite

T E S I S

que para obtener el título de:

F I S I C O

presenta:

Román Damián Mondragón Rodríguez



Director de tesis:  
Dr. Héctor Domínguez Castro

2007



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



## Hoja de Datos del Jurado

1.	Datos del alumno Mondragón Rodríguez Román Damián 51 11 25 45 Universidad Nacional Autónoma de México Facultad de Ciencias Física 09825245-7
2.	Datos del tutor Dr. Héctor Domínguez Castro
3.	Datos del sinodal 1 Dr. José Rafael Soto Montiel
4.	Datos del sinodal 2 M. en C. Alejandro Gaona Ordóñez
5.	Datos del sinodal 3 Dr. Pablo de la Mora y Palomar Askinasy
6.	Datos del sinodal 4 Fís. Margarita Sánchez y Sánches
7.	Datos de la Tesis Experimentos computacionales de monocapas con surfactates anionicos y no ionicos en una interfase agua/aceite 66 p. 2007



# Agradecimientos

Deseo expresar mis más sinceros agradecimientos a todas aquellas personas quienes con su ayuda hicieron posible la realización de esta tesis.

- A mis papas Rosa Rodríguez Alonso y Damián Mondragón Ramírez por darme siempre su apoyo.
- A mis hermanos Omar, María del Rocío, Iovanny y Dayanna por respetar y apoyar en todo momento mis desiciones.
- Al resto de mi familia por sus motivaciones.
- A mis amigos Rogelio Jacobo, Toño, Daniel Camacho, Jonnathan Venegas, Antoña y Minerva Venegas por exhortarme a seguir estudiando y creer en en mi, al igual que al resto de mis amigos por vivir con migo el sueño de tener un título.
- A Pablo Villanueva y Luis Torres por que no fue sólo su amistad si no su apoyo, enseñanza, ayuda y confianza incondicional para la edición de esta tesis.
- A lissette Mendoza Barrón a quien agradezco su tenacidad, paciencia, ayuda, motivación, y apoyo incondicional en los momentos más dificiles que pase durante la realización de esta tesis.
- A mi Tutor de tesis Héctor Domínguez Castro por su asesoria, ayuda, paciencia y sus consejos que fueron importantes en todo momento.



# Dedicatoria

Esta tesis va dedicada a mi hermano del alma Cesar Eduardo Elizondo Herrera y a mi tío Adán Mondragón Ramírez que están en el cielo, con quienes viví momentos inolvidables, me dieron su confianza y siempre creyeron en mí.

# Índice general

<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
Introducción	1
<b>2. Trabajo de Simulación</b>	<b>13</b>
2.1. Técnicas de Simulación Molecular . . . . .	13
2.2. Dinámica Molecular. . . . .	13
2.3. Condiciones de Frontera . . . . .	16
2.4. Campos de Fuerzas . . . . .	17
2.5. Parámetros de Interacción . . . . .	18
2.5.1. Conjunto de Parámetros . . . . .	19
2.6. Potenciales Intramoleculares. . . . .	20
2.6.1. Potencial de Enlace. . . . .	20
2.6.2. Potenciales de Ángulos de Valencia. . . . .	21
2.6.3. Potenciales de Torsión . . . . .	21
2.7. Potenciales Intermoleculares . . . . .	22
2.7.1. Potencial de Lennard-Jones (L-J) . . . . .	22
2.7.2. Potencial de Coulomb . . . . .	24
2.7.3. Sumas de Ewald . . . . .	24
2.8. Programa de Simulación DL_POLY_2 . . . . .	25
<b>3. Preparación del sistema.</b>	<b>27</b>
3.1. Dodecyl Sulfato de Sodio (SDS) . . . . .	27
3.2. Sorbitan Monooleate (SPAN80) . . . . .	28
3.3. Molécula de agua ( $H_2O$ ) . . . . .	29
3.4. Tetracloruro de Carbono ( $CCl_4$ ) . . . . .	29
3.5. Formación de las Monocapas . . . . .	31

<b>4. Resultados</b>	<b>37</b>
4.1. Parámetros de Orden y Ángulo de inclinación de las Colas de SDS y SPAN80 . . . . .	44
<b>5. Conclusiones</b>	<b>51</b>
<b>A. Parámetros de Interacción</b>	<b>53</b>
A.1. Parámetros intermoleculares e intramoleculares para la molécula (SDS)	54
A.2. Parámetros intermoleculares e intramoleculares para la molécula (SPAN80)	56

# Capítulo 1

## Introducción

### Surfactantes

Los agentes activos superficiales o surfactantes (derivado del inglés surface active agents) son moléculas que contienen un segmento liposoluble (soluble en aceite) y otro hidrosoluble (soluble en agua) (ver fig(1.1)). Surfactante es un término que normalmente se utiliza para designar en forma abreviada los compuestos con actividad interfacial. Los surfactantes son moléculas anfifílicas cuyas propiedades peculiares, tales como adsorción en interfases agua-aceite, asociación para formar micelas y disminución de la tensión interfacial, hace que sean frecuentemente utilizados como agentes humectantes, espumantes, emulsificantes o detergentes [5].

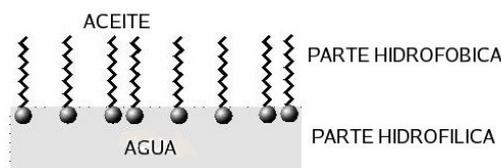


Figura 1.1: Surfactantes

El adsorbente en interfases, les confiere a los surfactantes propiedades muy peculiares, los convierten, tal vez, en las sustancias más versátiles que existen en la industria química. Así por ejemplo, son parte fundamental de los detergentes, productos que por razones obvias son de mucho consumo mundial, también constituyen el componente esencial de un gran número de productos farmacéuticos y cosméticos y son los estabilizantes por excelencia de numerosos productos alimenticios de uso masivo. En la industria petrolera, los surfactantes juegan un papel preponderante, en

las operaciones de perforación, completación y estimulación de pozos. En los últimos años, los surfactantes han tenido aplicación y usos en biotecnología, en las investigaciones relacionadas con efectos virales, en microelectrónica, en grabado electrónico y en otra serie de áreas consideradas como de alta tecnología. El campo de aplicación de los surfactantes es probablemente el más interdisciplinario de la ciencia y de la tecnología moderna. Cuando se examina una superficie o una interfaz, es decir, un límite entre dos sustancias inmiscibles, hay una fuerte probabilidad de encontrar un fenómeno interfasial que pone en juego a un surfactante. En nuestro entorno y en nosotros mismos se consiguen una gran variedad de superficies y de interfases. Existen además, muchos procesos industriales que manipulan fragmentos de sustancias u objetos delimitados por una superficie [5].

La amplia variedad de los surfactantes utilizados por sus propiedades particulares o por los fenómenos interfasiales permiten la producción de una amplia gama de procesos industriales de productos con uso domestico o de fenómenos naturales.

Químicamente, los surfactantes se caracterizan por tener una estructura molecular que contiene un grupo que posee poca atracción o antipatía por el solvente, conocido como grupo liofóbico junto a otro grupo que tiene fuerte atracción o apetencia por el solvente, llamado grupo liofílico [5, 13, 46]. Si el solvente es agua, estos grupos se conocen como las porciones hidrofóbicas e hidrofílicas. Normalmente, el grupo hidrofóbico es una cadena de carbonos lineal o ramificada, mientras que la porción hidrofílica es un grupo con cierto carácter polar. Cuando los surfactantes presentes en bajas concentraciones en un sistema se adsorben en las superficies o en una interfaz modifican substancialmente la energía superficial o interfasial de tales sistemas. Así pues, cuando un surfactante se disuelve en agua se produce una adsorción de las moléculas de dicho surfactante en la superficie del agua disminuyendo la tensión superficial de ésta, lo cual es una medida de la disminución de la energía libre superficial del sistema. Si se trata de un sistema aceite/surfactante/agua, el surfactante se adsorbe en la interfaz aceite-agua disminuyendo la energía libre interfasial. Como vemos, el término interfaz se refiere a la frontera comun entre dos regiones inmiscibles (líquido-líquido, líquido-sólido, etc), mientras que el término superficie se utiliza para denotar la interfaz líquido-gas. La solubilidad parcial tanto en agua como en aceite permite al surfactante ocupar la interfaz.

La mayoría de los productos que se elaboran con estos diferentes tipos de surfactantes a nivel comercial consisten en mezclas de ellos, que tienen características más ricas que los surfactantes individuales. Por lo tanto las mezclas de surfactantes también se han investigado usando varias técnicas experimentales tales como calorimetría, radiografía, dispersión de neutrones y medida de la tensión superficial entre otras [6, 15, 31, 36]. Por otra parte, las mezclas de surfactantes aniónicos/aniónicos,

catiónicos/catiónicos, no-iónicos/no-iónicos y también combinaciones de éstos se han estudiado desde el punto de vista teórico [5, 22].

Es de particular interés el estudio de los surfactantes en mezclas como aniónicos/no-iónicos, los surfactantes no-iónicos son usados siempre con surfactantes aniónicos como ingredientes activos en productos tales como shampoos, desmaquilladores faciales, etc. En los últimos años ha sido de especial interés el estudio de la estructura y composición final de los surfactantes cuando se mezclan o combinan en una interfaz [5, 22].

Existe una clasificación de los surfactantes por tipo por su estructura química, por su ionización en el agua, etc, aunque la clasificación convencional está fundamentada sobre la ionización en fase acuosa: **Surfactantes Aniónicos, Catiónicos y No-iónicos** [5, 22].

Los surfactantes disponibles comercialmente poseen varias desventajas [22, 24]:

- Pueden dar origen a compuestos potencialmente tóxicos con problemas de contaminación al medio ambiente.
- Los surfactantes aniónicos de tipo sulfatos y sulfonatos hidrolizan a altas temperaturas [22].

## Adsorción

La adsorción es un fenómeno espontáneo impulsado por la disminución de energía libre del surfactante al ubicarse en la interfaz y satisfacer parcial o totalmente su doble afinidad. Tal adsorción ocurre también cuando una sola afinidad está satisfecha como en el caso de la adsorción en la superficie aire-agua o líquido-sólido. En tal caso el llamado efecto hidrófobo es la principal fuerza motriz ya que repele o no absorbe el agua [5, 38].

En presencia de una interfaz entre un sólido y un líquido la polaridad relativa del sólido y del líquido puede inducir que el surfactante se adsorba por la parte polar (cabeza) o por la parte apolar (cola) (fig 1.2). En vista de su dualidad polar-apolar una molécula de surfactante no puede satisfacer su doble afinidad ni en un solvente polar ni en un solvente orgánico. Cuando una molécula de surfactante se coloca en una interfaz, agua-aire ó agua-aceite, ella puede orientarse de manera que el grupo polar esté en el agua, mientras que el grupo apolar se ubica fuera del agua, en el aire o en el aceite [5, 41].

En presencia de un sólido la adsorción puede también deberse a atracciones de tipo electrostático y por tanto no está limitada a las sustancias surfactantes.

El agua contiene iones susceptibles de adsorberse en una superficie sólida, dependiendo del pH, en consecuencia una superficie sólida mojada por agua posee en general una carga superficial no nula.

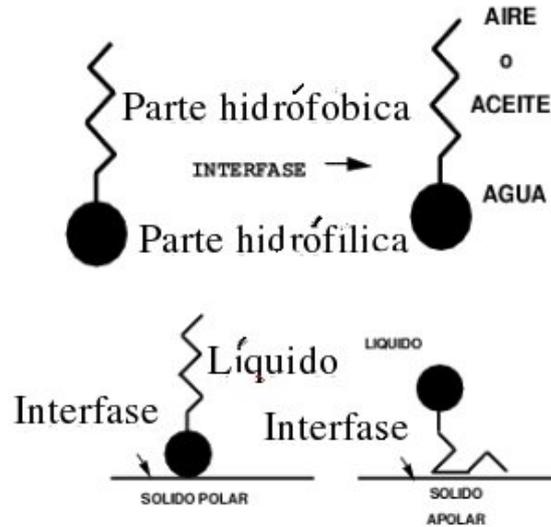


Figura 1.2: Surfactantes

En una interfaz líquido/surfactante/líquido cuando se llega muy rápidamente a una saturación de todo el espacio disponible de la interfaz, y los surfactantes se acomodan de acuerdo a su segmento liposoluble e hidrosoluble dentro de ella; se forma lo que se llama una **monocapa**. En tal monocapa las moléculas de surfactantes están arregladas en forma geométrica apropiada (de acuerdo a su orientación polar-apolar y a las atracciones o repulsiones), (fig 1.3).

Cuando se produce una monocapa ocurre como si la interfaz estuviera recubierta por una fina capa de material. Por ejemplo, una capa de surfactante catiónico adsorbido en la interfaz entre la solución acuosa y una superficie metálica está orientada con la cabeza hacia el metal (por atracción electrostática); en consecuencia las colas apolares de las moléculas adsorbidas producen una capa hidrófoba que protege el metal del medio acuoso por un proceso llamado hidrofobación. El proceso se utiliza en la flotación de minerales o en la inhibición de la corrosión [5, 41].

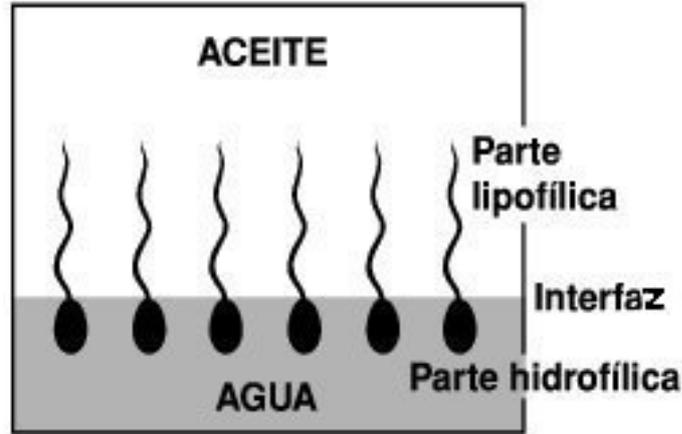


Figura 1.3: Surfactante inmerso en una interfaz agua aceite [46]

## Clasificación de los surfactantes.

Se pueden utilizar tres entornos para organizar el mundo de los surfactantes [5,22]:

### i) Propiedades de los surfactantes

En función de las propiedades particulares o de los fenómenos involucrados. Se hablará entonces de tensoactivos (disminuyen la tensión), de jabones y de detergentes (para lavar), de humectantes (para cambiar la mojabilidad o el ángulo de contacto), de dispersantes, de agentes espumantes o antiespumantes, de emulsionantes o de desemulsionantes, de inhibidores de corrosión, de agentes antiestáticos, de desenredantes, de suavizantes, de estabilizantes, etc. Esta clasificación no es del todo satisfactoria porque la propiedad del surfactante no depende exclusivamente del surfactante mismo sino también del ambiente fisicoquímico. Un agente deshidratante, utilizado para desestabilizar una emulsión es a menudo un buen agente emulsionante en otro ambiente fisicoquímico. Por otro lado, ciertos surfactantes pueden presentar varias de estas propiedades mencionadas [5, 22].

### ii) Por los Procesos industriales y uso doméstico de los surfactantes

En función del proceso industrial, del uso doméstico o del fenómeno natural en el cual se consiguen. Esta clasificación no es satisfactoria tampoco ya que muchos

procesos o fenómenos naturales, aunque muy diferentes en naturaleza se fundamentan en el mismo principio. Grupos de investigación en industrias así como también en institutos académicos tratan de entender las bases del comportamiento de fase, tensión interfasial y solubilización en sistemas que contienen surfactantes, aceite y agua.

### iii) Tipo y estructura de los surfactantes

Los surfactantes pueden ser clasificados por la carga iónica de la parte superficialmente activa de la molécula. En los surfactantes aniónicos la carga molecular es negativa en los catiónicos es positiva y en los no-iónicos no hay carga. [5, 41]

#### ■ Agentes Aniónicos

Los surfactantes aniónicos en solución se ionizan, pero considerando el comportamiento de sus grupos en solución, el grupo hidrófobo queda cargado negativamente.

Están constituidos por una cadena alquílica lineal o ramificada que va de 10 a 14 átomos de carbono [28, 41] y en su extremo polar de la molécula se encuentra un anión. Si esa cadena es corta son muy hidrosolubles y en caso contrario tendrán baja hidrosolubilidad y actuarán en sistemas no acuosos como aceites lubricantes [5, 41]. Representantes de este grupo son derivados del ión sulfato o de sulfonatos como es el Dodecil Sulfato de Sodio (SDS) (fig 1.7.a) [33] ó Dodecil Benzen Sulfonato de Sodio [5, 28, 42].

#### ■ Agentes Catiónicos

Los surfactantes catiónicos comúnmente utilizados en detergentes, agentes limpiadores, líquidos lavaplatos y cosméticos están compuestos por una molécula lipofílica y otra hidrofílica. Su principal aplicación está en el tratamiento de textiles y ocasionalmente como suavizantes. En aplicaciones cosméticas, su aplicación está restringida a casos especiales donde la aplicación en alguna parte del cuerpo es de tratamiento delicado. Debido a su capacidad para adsorber sobre fibras o cabello, también sirven como acondicionadores para el cabello [5, 28, 41].

Los surfactantes catiónicos representan en cuanto en su consumo, la tercera categoría con aproximadamente 5 % del total, es decir considerablemente menos que los surfactantes aniónicos y no-iónicos. No se usan en formulaciones con surfactantes aniónicos ya que no son compatibles con estos (forman compuestos insolubles). Sin embargo tienen dos propiedades importantes y casi únicas [5, 28, 44]:

- Se adsorben sobre sustractos cargados negativamente.
- Muchos de ellos tienen propiedades bactericidas.

#### ■ Agentes no-iónicos

Los surfactantes no-iónicos tienen la ventaja de que son estables con la mayoría de los productos químicos en las concentraciones usuales de empleo. Al no ionizarse en agua, no forman sales con los iones metálicos y son igualmente efectivos en aguas blandas y duras. Su naturaleza química los hace compatibles con otros tensoactivos aniónicos, catiónicos y coloides cargados positiva y negativamente. Estas características, los hace valiosos como materia prima para la formulación de diversos productos industriales como:

- Agricultura : concentrados emulsionables y polvos mojables.
- Latex : emulsionantes primarios y coemulsionantes.
- Curtido : desengrase, teñido, engrasado.
- Textiles : mercerizado, blanqueado, teñido.
- Procesos de metales : limpiadores alcalinos.
- Pinturas en emulsión : humectación y dispersión de pigmentos.
- Petróleo : tratamiento de pozos de gas, aditivos para lodos de perforación.
- Pulpa y papel : lavado de pulpa, desentintado de papel, humectantes y suavizantes.
- Química : intermediario de síntesis de otros surfactantes aniónicos y catiónicos.
- Limpiadores en general : limpiadores de pisos, detergentes de lavandería combinados en pequeña proporción con los tensoactivos aniónicos [42].

En los agentes no-iónicos el grupo hidrofóbico está formado por una cadena larga que contienen una serie de grupos débilmente solubilizantes (hidrofílicos) tales como enlaces etéreos o grupos hidroxilos en sus moléculas. En contraste a sus contrapartes iónicas, los surfactantes no iónicos no se disocian en iones hidratados en medios acuosos [5, 41]. Las propiedades hidrofílicas son provistas por hidratación de grupos amido, amino, eter o hidroxilo y uno de los representantes derivado de estos grupos es el Sorbitan Monooleate (SPAN 80) (fig 1.7.b) [33].

## Micelas

Como se dijo anteriormente los surfactantes aniónicos y no-iónicos generalmente contienen una cabeza polar que no se disocia en iones hidratados combinados a una cadena hidrocarbonada hidrofóbica. Generalmente la parte hidrofílica es un grupo iónico, ya que los iones suelen presentar una fuerte afinidad por el agua, motivada por su atracción electrostática hacia sus dipolos. La parte hidrofóbica suele consistir en una larga cadena hidrocarbonada, una estructura muy parecida a la de las grasas y parafinas que experimenta repulsión con el agua. Cuando a una solución se le añade cada vez más surfactante, este comienza por adsorberse a las interfaces disponibles, luego su concentración en forma monomolecular aumenta hasta que se forman las primeras micelas.

La micela es un polímero de asociación en el cual el surfactante alcanza una posición favorable. Es el mecanismo por el que el surfactante solubiliza las moléculas insolubles en agua, como las grasas. En la formación de una micela los surfactantes inmersos en agua tienden a enlazarse entre sí por sus extremos hidrófobos que corresponden a las cadenas hidrocarbonadas. De esta manera las cadenas no polares del surfactante se ocultan del agua, mientras que sus extremos hidrófilos, se encuentran expuestos a ella (fig 1.4) [13, 26, 29].

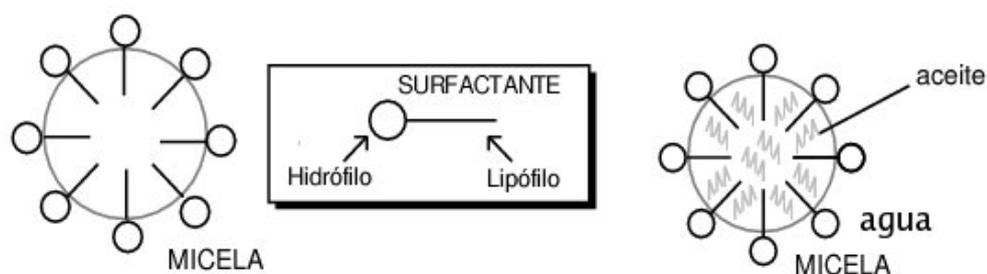


Figura 1.4: Formación de micelas en un medio agua/aceite

De forma semejante en los lípidos que están en disolución acuosa, los surfactantes se dispersan formando micelas. En éstas las cadenas hidrocarbonadas se ocultan del entorno acuoso y forman una fase hidrófoba interna, con los grupos hidrófilos expuestos al agua a esta micela se le conoce como micela inversa (fig 1.5).

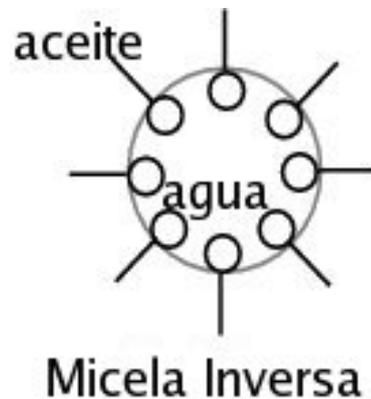


Figura 1.5: Orientación del surfactante respecto al medio que lo rodea

## Monocapas

Experimentalmente se ha observado que después de formar micelas los surfactantes tienden a acomodarse en un estado que les es más cómodo y fácil de estar, es decir después de un tiempo tienden a formar una monocapa, el agua y el aceite tienden a separarse por completo quedando los surfactantes acomodados en la interfaz agua/aceite (fig 1.6) (más detalles en la ref [5]).

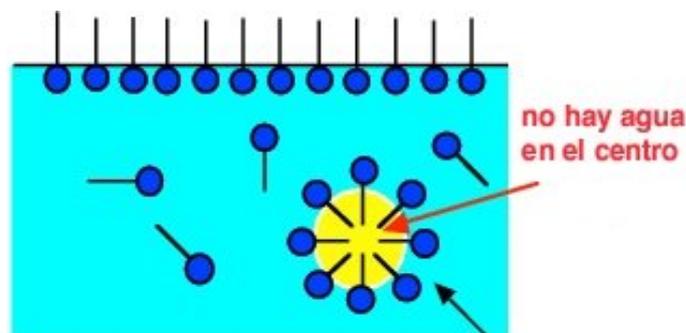


Figura 1.6: Formación de una micela a una monocapa

Las posiciones que toman los diferentes surfactantes que están en una interfaz pueden ser atribuidas a los diferentes grupos polares de las moléculas. Es decir la interacción entre las moléculas de surfactantes está influenciada por la naturaleza polar que cada surfactante tiene en la cabeza, esto es, grupos de esas cabezas interactúan afectando las posiciones tanto de las moléculas que forman la interfaz

(agua/aceite) como también a los surfactantes que se encuentran en el mismo medio, y pueden ser surfactantes de una sola especie o una mezcla de los diferentes tipos de ellos. El comportamiento de las moléculas en la interfaz depende de la estructura y de las interacciones de la cabeza polar, la cola hidrocarbonada y de una combinación de ambas.

Así entonces, experimentos de tensión superficial han mostrado que mezclas con similar longitud de colas hidrofóbicas pero con diferentes grupos de cabezas polares pueden mostrar diferentes propiedades que pueden afectar la estructura de la monocapa en la interfaz [22]. Por lo tanto se ha observado que mezclas aniónicas/no-iónicas presentan un mejor comportamiento comparado con las mezclas no-iónicas. En otras palabras se ha mostrado mucho interés en el estudio de la adsorción de mezclas de surfactantes con diferentes interfases y la baja tensión superficial que provoca una mezcla de ellos [22].

## Objetivos de la Simulación Computacional

Debido al substancial incremento computacional a partir de la década de los '50 y su aplicación a la resolución de problemas, los científicos han introducido lo que algunos han llamado una tercera metodología a la investigación científica; la simulación computacional. Este método, de carácter complementario y muchas veces alternativo a los métodos convencionales de hacer ciencia, el experimental y el teórico, ha ejercido un fuerte impacto en prácticamente todos los campos de la ciencia [45].

El objetivo de la simulación computacional es resolver los modelos teóricos, así como también experimentos que puedan ser modelados para resolverse mediante solución numérica de las ecuaciones involucradas, haciendo uso intensivo de las de la simulación por computadora.

En el área de la Física, la simulación computacional fue introducida como una herramienta para tratar algunos sistemas de muchos y pocos cuerpos.

Resultados iniciales obtenidos en mecánica estadística clásica, en particular en el estudio de líquidos, dieron credibilidad a la simulación computacional, extendiéndose rápidamente su uso a temas tan diversos como cromodinámica cuántica, física de fluidos, relatividad general, física del plasma, materia condensada, física nuclear y ciencia de materiales.

Actualmente, gracias al vertiginoso desarrollo de la tecnología de las computadoras, la simulación computacional se ha constituido en una herramienta de cálculo esencial, tanto para experimentales como para teóricos. Mediante un buen modelo computacional no sólo se pueden reproducir experimentos de laboratorio sino que además gracias a que se pueden variar libremente los parámetros usados, permite

probar modelos teóricos existentes en rangos de parámetros imposibles de alcanzar experimentalmente por ahora, resolviendo así conflictos entre explicación teórica y observacional. Un papel fundamental también lo juega hoy en día la visualización de los resultados obtenidos. No sólo obtenemos datos numéricos que pueden ser contrastados con los experimentos sino también obtenemos una imagen gráfica del proceso en cuestión [45].

Algunos de los métodos de simulación computacional clásica usados en física actualmente son el de la Dinámica Molecular, que es de carácter determinista y el de Montecarlo, que es de carácter probabilístico. Ambos pueden considerarse como métodos para generar configuraciones diferentes de un sistema de partículas, es decir puntos en el espacio de fases compatibles de las condiciones externas [32].

El método de la Dinámica Molecular y el de Montecarlo han sido empleados con éxito para simular gases, líquidos y sólidos [19], ampliándose tanto su uso como el desarrollo de técnicas específicas en forma paralela al avance tecnológico de los computadores. Los sistemas estudiados van desde cientos a miles y últimamente incluso a decenas de millones de átomos. Los aspectos estudiados incluyen propiedades estructurales, termodinámicas, mecánicas y cinéticas.

Las simulaciones por computadora han demostrado ser una herramienta de gran alcance para estudiar sistemas muy complejos.

Al utilizar esta herramienta a nivel molecular se puede extraer más información sobre las características dinámicas y estructurales de tales sistemas que no sean fáciles de conseguir en experimentos reales.

Por otro lado la conveniencia práctica de usar simulaciones por computadora es la posibilidad de estudiar con las características generales o particulares, un modelo apropiado de un sistema. Es decir, con un modelo apropiado es posible, a veces, centrarse en una característica particular del sistema mientras que los otros parámetros están fijos. De esta manera es posible analizar el efecto de un parámetro particular y de su influencia en el sistema.

El presente trabajo de monocapas con surfactantes fue llevado a cabo utilizando simulación computacional bajo el método de Dinámica Molecular. En esta tesis se preparó un sistema de fuerzas que servirá a trabajos posteriores para la investigación del comportamiento que tiene una mezcla de surfactantes aniónicos/no-iónicos en una interfaz agua/aceite. Con esto podrá analizarse cómo la distribución de carga en las cabezas de las partículas puede afectar la configuración inicial de la monocapa en la interfaz. Es también de particular interés estudiar la estructura de los surfactantes en lo que se refiere al acomodo de las cabezas polares y la orientación de las colas de éstos después del proceso de simulación donde todas las partículas interactúan dentro de la monocapa. El sistema se preparó a modo que la distribución de carga de

las cabezas polares y las colas de los surfactantes, al igual que las moléculas de agua y aceite pudieran permitir la formación de la monocapa y que ésta se mantuviera en orden durante el proceso de simulación.

Para esto se utilizó uno de los surfactantes más comunes el **sulfato dodecyl de sodio (SDS)** como prototipo para el surfactante aniónico (fig 1.7.a) y **Sorbitan monooleate (SPAN 80)** para el surfactante no-iónico (fig 1.7.b).

El principal interés de este trabajo consiste en estudiar el efecto que producen los surfactantes **SDS** y **SPAN80**, inmersos en una interfaz agua/aceite debido a la distribución de cargas cuando se mezclan en esta interfaz. Por lo tanto se preparó un modelo molecular que permite que se investigue solamente el efecto de esta única contribución. Para ésto se preparó un sistema de fuerzas en el cual se dan los diferentes valores de los parámetros de interacción (intermoleculares e intramoleculares) que hay entre todos los átomos que conforman el sistema. El programa que se utilizó (DLPOLY) para llevar acabo las simulaciones trabaja sobre este sistema de fuerzas. Este programa pone a interactuar todos los átomos de todas las moléculas provocando así que haya movimiento de todas las moléculas. Varias simulaciones a diferentes temperaturas se llevaron a cabo y fueron conducidas a diferentes interacciones moleculares en la monocapa, es decir, diferentes áreas de la interfaz fueron cubiertas por los surfactantes, en todos los casos el número de moléculas de agua y aceite permanecieron constantes mientras que la cantidad de partículas de SDS y SPAN80 las ibamos variando.

Una mejor descripción de las moléculas, la interfaz y los resultados será presentada en las secciones siguientes.

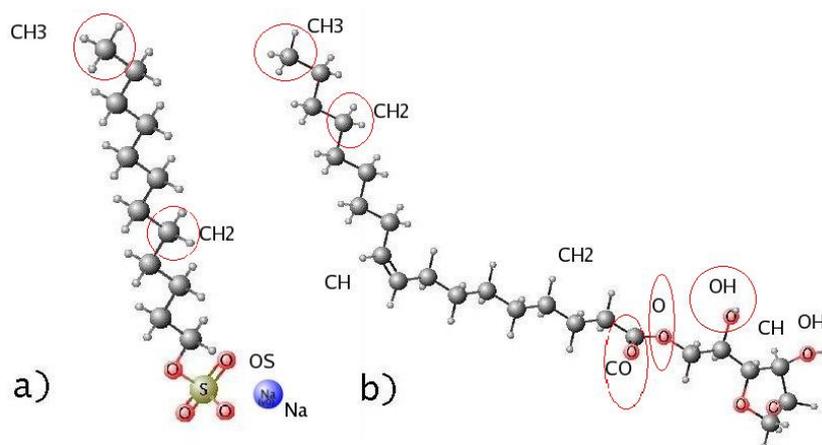


Figura 1.7: a) Surfactante SDS. b) Surfactante SPAN80. [33]

# Capítulo 2

## Trabajo de Simulación

### 2.1. Técnicas de Simulación Molecular

Los métodos de simulación molecular que permiten obtener información microscópica del sistema objeto de estudio se pueden ordenar en dos grandes grupos: los métodos cuánticos y los métodos clásicos. Los primeros representan el sistema molecular mediante un conjunto de núcleos y electrones, que siguen las leyes fundamentales de la Mecánica Cuántica. Los métodos clásicos describen el sistema como un conjunto de partículas elementales, localizadas sobre los núcleos y cuyas interacciones se aproximan a una suma de términos energéticos representados por expresiones basadas en la Mecánica Clásica. Para algunos casos no tiene caso hacer la aproximación cuántica y el uso de potenciales clásicos implica una descripción menos rigurosa del sistema, pero abarata en gran medida los gastos computacionales [3].

### 2.2. Dinámica Molecular.

Los experimentos computacionales están, cada vez más, dando resultados importantes en la comprensión de las propiedades de diferentes sistemas a nivel molecular. Como se mencionó anteriormente los dos tipos de simulación por computadora más populares son el de Monte Carlo (MC) y el de Dinámica Molecular (DM). En la técnica MC un número de moléculas (o iones o partículas) son confinadas dentro de una celda o caja de simulación, entonces una molécula, escogida aleatoriamente, se mueve a una posición diferente, también escogida aleatoriamente. La mecánica estadística determina entonces si acepta o rechaza ese movimiento dependiendo del aumento o la disminución de la energía. En este punto se considera que el sistema ha

alcanzado el equilibrio termodinámico. En la Dinámica Molecular (DM) primero se calcula la fuerza en cada molécula que surge de la interacción con las demás moléculas y después, resolviendo las ecuaciones de Newton de movimiento se determina la forma en que la molécula se mueve en respuesta a esta fuerza. Este cálculo es hecho simultánea y continuamente para todas las moléculas dentro de la celda o caja, por lo cual sus trayectorias pueden ser seguidas en el espacio y en el tiempo [4, 32].

Una simulación DM siempre da el mismo resultado final que una MC para el estado de equilibrio del sistema, pero una simulación de Dinámica Molecular es más complicada que una de Monte Carlo. Por otro lado, una simulación DM da más información de cómo las moléculas se mueven (esa es la razón para el nombre Dinámica Molecular). Por lo tanto, con la Dinámica Molecular se pueden también estudiar fenómenos dinámicos es decir, que dependen del tiempo, flujo de fluidos y otros fenómenos de transporte que no pueden ser estudiados con Monte Carlo.

Una parte central de todo programa de DM lo constituye el algoritmo de integración. Las ecuaciones de movimiento de Newton son ecuaciones diferenciales ordinarias acopladas no-lineales de segundo orden que son resueltas numéricamente. Dadas las posiciones y velocidades iniciales a un tiempo inicial  $t_0$ , la tarea del algoritmo es resolver las posiciones y velocidades al tiempo  $t_0 + \Delta t$ .

Como su nombre sugiere, resuelve las ecuaciones de movimiento de las partículas que constituyen el sistema físico. Si se tiene un sistema con  $N$  partículas se determinan resolviendo las ecuaciones clásicas de movimiento de todas las partículas en cuestión. Estas ecuaciones pueden ser escritas en términos de las ecuaciones de Newton y se tiene,

$$m_i \ddot{r} = F_i(r) \quad (2.1)$$

donde  $m_i$  es la masa de la partícula  $i$  y  $F_i(r)$  es la fuerza total sobre la partícula  $i$  [32].

Existen numerosos algoritmos para integrar las ecuaciones de Newton. Todos ellos convierten las ecuaciones diferenciales en ecuaciones de diferencias finitas. En DM la elección del algoritmo es un balance entre el grado de precisión requerido y el costo computacional. Las interacciones entre partículas están descritas por un potencial continuo y las soluciones a las ecuaciones de movimiento están dadas por desarrollos de Taylor alrededor de la posición  $r_i(t)$ ,

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \vec{v}_i(t)\Delta t + \frac{\vec{a}_i(t)}{2}(\Delta t)^2 \quad (2.2)$$

donde la aceleración es  $\vec{a}(t) = \vec{F}(t)/m$ . Del mismo modo,

$$\vec{r}_i(t - \Delta t) = \vec{r}_i(t) - \vec{v}_i(t)\Delta t + \frac{\vec{a}_i(t)}{2}(\Delta t)^2 \quad (2.3)$$

donde  $\Delta t$  es un intervalo de tiempo menor que el tiempo que le toma a una partícula recorrer una distancia igual a su propio diámetro y  $\vec{a}$  es la aceleración de la partícula que es calculada utilizando la masa  $m_i$  de la partícula y la fuerza, que es el gradiente del potencial. Sumando las dos ecuaciones resultantes y reorganizando términos se obtiene una expresión para la posición.

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = 2\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(t - \Delta t) + \vec{a}_i(t)(\Delta t)^2 \quad (2.4)$$

Una vez obtenida esta posición se vuelve a calcular el potencial y obtenemos una fuerza, y por lo tanto una aceleración, la cuál nos servirá para calcular la siguiente posición como lo indica la ecuación.

Si en lugar de sumar las ecuaciones 2.2 y 2.3, se restan se obtiene una expresión para la velocidad,

$$\vec{v}_i(t) = \frac{\vec{r}_i(t + \Delta t) - \vec{r}_i(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad (2.5)$$

La velocidad  $\vec{v}$ , en este caso, nos sirve para calcular la energía cinética del sistema, y por lo tanto, la energía total, una vez que adicionamos la energía potencial. Estos cálculos son realizados en una simulación de Dinámica Molecular para todas las partículas del sistema. Un paso en la Dinámica Molecular consiste en mover una partícula de un tiempo  $t$  a un tiempo  $t + \Delta t$  y un ciclo consiste en mover las posiciones de todas la partículas de un tiempo  $t$  a un  $t + \Delta t$ .

Dependiendo del número de ciclos de la simulación, es decir, de las veces que estos cálculos sean realizados para el sistema, eventualmente el sistema llega a una estabilidad de energía potencial.

El método anterior es conocido como el **Algoritmo de Verlet** [32], el cual es probablemente el método más usado para resolver este tipo de ecuaciones. Existen, sin embargo, otros metodos de solución tales como son el de predicción y corrección o modificaciones del algoritmo de Verlet como el del salto de rana. El algoritmo de este método es el siguiente:

$$\vec{r}_i(\mathbf{t} + \Delta \mathbf{t}) = \vec{r}_i(\mathbf{t}) + \Delta \mathbf{t} \vec{v}(\mathbf{t} + \frac{1}{2} \Delta \mathbf{t}) \quad (2.6)$$

$$\vec{v}_i(\mathbf{t} + \frac{1}{2} \Delta \mathbf{t}) = \vec{v}(\mathbf{t} - \frac{1}{2} \Delta \mathbf{t}) + \Delta \mathbf{t} \vec{a}(\mathbf{t}) \quad (2.7)$$

A partir de las posiciones  $r(t)$  iniciales se evalúan las aceleraciones  $\vec{a}(t)$  provenientes del cálculo del potencial.

La ecuación 2.7 de velocidad es implementada utilizando la aceleración, entonces las velocidades son calculadas para el siguiente medio-paso y se obtienen los valores de  $\vec{v}(t + 1/2\Delta t)$ . Durante esta etapa, las velocidades pueden ser calculadas así,

$$\vec{v}_i(\mathbf{t}) = \frac{1}{2}(\vec{v}(\mathbf{t} + \frac{1}{2}\Delta\mathbf{t})) + \vec{v}(\mathbf{t} - \frac{1}{2}\Delta\mathbf{t}) \quad (2.8)$$

La ecuación 2.8 es utilizada para calcular las posiciones nuevamente antes que las velocidades. Después de esto, las nuevas aceleraciones pueden ser evaluadas al calcular el nuevo potencial del sistema con las nuevas posiciones.

En nuestro caso las ecuaciones se resuelven conociendo las posiciones y velocidades iniciales de todas las partículas a tiempo inicial. Con las posiciones se calcula la fuerza sobre cada una de las partículas (utilizando el potencial de interacción) y se resuelven las ecuaciones a tiempos posteriores.

En el método de Dinámica Molecular todas las propiedades del fluido, tales como la temperatura, la presión, etc, están dadas como promedios en el tiempo.

### 2.3. Condiciones de Frontera

Aún cuando las simulaciones pueden ayudar tanto a los investigadores teóricos como a los experimentales éstas también presentan limitaciones. Por ejemplo, el tamaño del sistema (número de partículas) está siempre limitado. Las simulaciones típicas son del orden de cientos o miles de partículas, lo cual representa una dificultad para simular sistemas reales. Una cantidad de las partículas que conforman nuestro sistema aparecen en las paredes de la celda ó en la superficie, por lo que sus propiedades son relativamente distintas de las que se encuentran dentro de la celda. Este tipo de problemas se resuelve implementando lo que se conoce como condiciones periódicas de frontera que básicamente utiliza las réplicas de la caja de simulación en todas las direcciones del sistema formando un arreglo infinito. Así, si una partícula en la caja original se mueve, su imagen en las demás cajas también se mueve. De tal forma que si ésta sale de la caja su réplica entra del lado opuesto del que haya salido. Esto nos asegura que el número de partículas siempre será el mismo aún cuando muchas partículas abandonen la celda principal de simulación (fig 2.1).

Si consideramos potenciales aditivos por pares, por ejemplo tenemos que calcular la fuerza de la partícula  $i$ , con respecto de las restantes. En un sistema de  $N$  partículas, para calcular la fuerza de una partícula con respecto a las demás tenemos  $N-1$  interacciones. Para sistemas donde se usan condiciones periódicas de frontera,

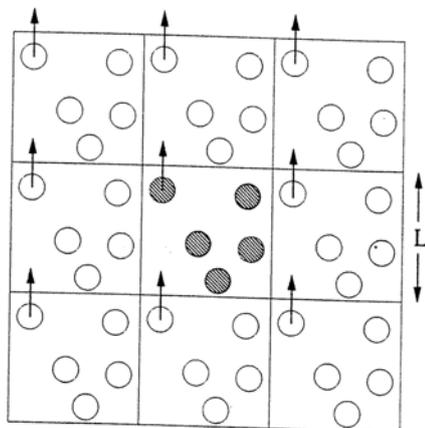


Figura 2.1: Condiciones periódicas de frontera utilizadas en la simulación por computadoras. Cuando las partículas abandonan la caja de simulación en ese mismo instante su réplica entra en la caja por el lado opuesto.

formalmente, debemos considerar también las interacciones de la partícula 1 con las imágenes del sistema. Este mismo proceso se debe realizar con todas las demás partículas del sistema de simulación, es decir con la molécula 2, la 3, la 4...., la N. Como se puede ver, al final se tiene una sumatoria infinita de interacciones que consumiría mucho tiempo de computo. Sin embargo, para potenciales de corto alcance como el de Lennard-Jones, es posible cortar la sumatoria de estos términos en lo que se conoce como convención de mínima imagen. Básicamente se construye una caja de iguales dimensiones a las de la caja original centrada en la partícula. Entonces, esta partícula interactúa solamente con las partículas cercanas a ella, que pueden ser partículas de la misma caja o partículas de la caja imagen (fig 2.2).

## 2.4. Campos de Fuerzas

Como se ha expresado anteriormente la mecánica molecular es la base de los métodos empíricos y está basada en la mecánica clásica. La mecánica molecular usa las ecuaciones de la mecánica clásica para describir la energía potencial y propiedades físicas de las moléculas a través de la construcción de un campo de fuerzas. A la descripción sobre la interacción entre sí de un conjunto de átomos se le conoce como **campo de fuerzas** [40].

El campo de fuerzas es el sistema de funciones necesitadas para definir las inter-

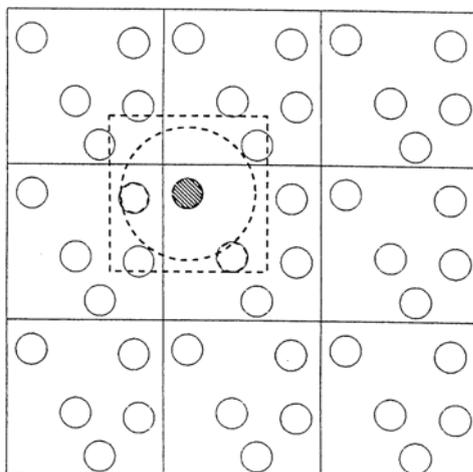


Figura 2.2: Convención de la mínima imagen en un sistema bidimensional. La caja central contiene cinco moléculas, la caja construida con la molécula 1 como centro también contiene cinco moléculas.

acciones en un sistema molecular. Éstas pueden tener una amplia variedad de formas analíticas con una cierta base en la física química, donde se deben dar los parámetros de la energía y las fuerzas correctas [40].

## 2.5. Parámetros de Interacción

El campo de fuerzas mencionado anteriormente se caracteriza por un conjunto de ecuaciones que define como varía la energía potencial de la molécula con las posiciones de los átomos que la componen. Este campo de fuerzas requiere la utilización de **parámetros de interacción** que pueden ser las constantes de fuerzas, potenciales de enlace, potenciales de ángulos de valencia, potenciales de torsión, potenciales de atracción, potenciales de repulsión, etc.

Los electrones no son tratados explícitamente en la elaboración del campo de fuerzas y los efectos electrónicos se incluyen implícitamente a través de los parámetros de interacción antes mencionados [16].

### 2.5.1. Conjunto de Parámetros

Como notamos la definición de campo de fuerza involucra elegir una forma funcional y un **conjunto de parámetros**. Los campos de fuerzas generalmente se parametrizan para reproducir propiedades estructurales. Un concepto común en los campos de fuerzas es la elección de los tipos de átomos, es decir la selección de átomos que son muy semejantes física y químicamente, son tratados idénticamente en un refinamiento de mecánica molecular. En un cálculo de mecánica cuántica este concepto sería inútil pues bastaría con dar el número atómico y el método de estructura electrónica para no considerarlos como idénticos. Es por eso que en un cálculo de mecánica cuántica sólo el número de electrones es relevante.

El sistema considerado en este trabajo está comprendido de términos que provocan cambios internos en la estructura de las moléculas flexibles y términos para las interacciones no enlazantes de todas las moléculas que conforman el sistema. La forma funcional típica del campo de fuerzas donde están incluidos dichos términos es la siguiente [16]:

$$E_{total} = \sum_{enlace} \frac{k_r}{2} (r - r_{eq})^2 + \sum_{angulo} \frac{k_\theta}{2} (\theta - \theta_{eq})^2 + \sum_{dihedrals} \frac{V_n}{2} [1 + \cos(n\phi - \phi_{eq})] \\ + \sum_{i < j} \left[ \frac{A_{ij}}{R_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{R_{ij}^6} + \frac{q_i q_j}{\epsilon R_{ij}} \right] \quad (2.9)$$

El primero y segundo término describen las energías asociadas a estiramiento y doblamiento de enlaces covalentes. El tercer término está relacionado con movimientos torsionales. Siendo  $r$  y  $\theta$  las distancias y ángulos desplazados, respectivamente, de la posición y ángulo de equilibrio ( $r_{eq}$  y  $\theta_{eq}$ ). En el tercer término la  $n$  es un número asociado al ángulo de torsión que va de 0 rad a  $2\pi$  rad,  $\phi$  es el ángulo de torsión desplazado de su posición de equilibrio  $\phi_{eq}$ . Por otra parte  $k_r$ ,  $k_\theta$  y  $V_n$  son las constantes de fuerza características de un sistema constituido por dos átomos, mientras  $A_{ij}$ ,  $B_{ij}$  son parámetros de Van der Waals para el mismo sistema.  $R_{ij}^{-6}$  describe la interacción atractiva de la dispersión de London y  $R_{ij}^{-12}$  la interacción repulsiva causada por el principio de exclusión de Pauli,  $q_i$  y  $q_j$  son las cargas que tienen los átomos del sistema constituido por dos átomos respectivamente,  $R_{ij}$  es la magnitud del vector de separación  $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_j - \vec{r}_i$  que hay entre cada átomo y  $\epsilon$  es la permitividad del medio.

La optimización de la geometría consiste en encontrar las coordenadas de una estructura molecular que represente un mínimo de energía potencial con respecto a la coordenada  $r_i$ .

Además al estudiar la estructura molecular de equilibrio (optimización), la Dinámica Molecular determina posiciones y velocidades de los átomos en un sistema molecular, aplicando nuevamente las leyes de la mecánica clásica. De esta manera se pueden obtener las posiciones y velocidades de los átomos en pequeños intervalos de tiempo utilizando algoritmos que cumplan con la conservación del momento lineal. El sistema molecular de partida es refinado primero por una optimización de la estructura sin velocidades atómicas, las moléculas analizadas rotan, los enlaces atómicos vibran, los ángulos de enlace se flexionan etc, al mismo tiempo que se obtiene información a intervalos regulares de tiempo de las conformaciones por las que va pasando el sistema en estudio.

Las interacciones de enlace, angulares y torsionales son las funciones empíricas de la interacción que representan los enlaces químicos, ángulos de valencia, ángulos torsionales y ángulos de inversión. Estas interacciones son consideradas como interacciones intramoleculares mientras que las interacciones entre dos-cuerpos, tres-cuerpos, cuatro cuerpos son interacciones de tipo Lennard Jones ó de Coulomb y son consideradas como interacciones intermoleculares [40].

## 2.6. Potenciales Intramoleculares.

Las fuerzas intramoleculares son las responsables de la estabilidad de las moléculas individuales. En esta sección se catalogarán y describirán las formas de la función del potencial [30, 40]. Esto consiste en seleccionar las formas del potencial dadas en corchetes antes de cada definición.

### 2.6.1. Potencial de Enlace.

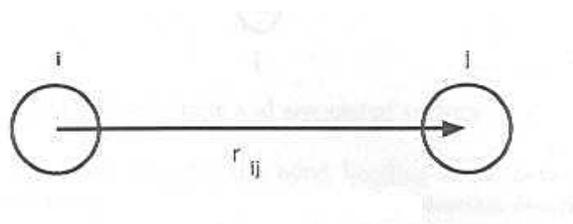


Figura 2.3: Vector de enlace interatómico.

Los potenciales de enlace describen enlaces explícitos entre los átomos especificados. Estos son funciones sólo de la distancia interatómica. La función de enlace para este campo de fuerzas puede escribirse como [40]:

Enlace tipo armónico:

$$U(r_{ij}) = \frac{k_r}{2}(r_{ij} - r_o)^2 \quad (2.10)$$

Donde  $r_{ij}$  es la distancia desplazada de la posición de equilibrio  $r_o$  (fig 2.3). Por otra parte  $k_r$  es una constante de fuerza de la interacción que hay en un sistema constituido por dos átomos.

### 2.6.2. Potenciales de Ángulos de Valencia.

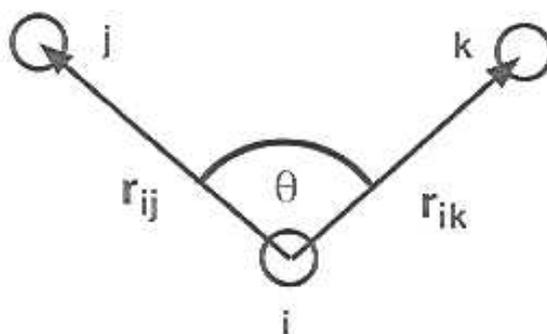


Figura 2.4: Ángulo de valencia y vectores asociados.

Los potenciales de ángulos de valencia describen los términos de flexión específicos entre enlaces de átomos  $r_{ij}$ ,  $r_{ik}$ . La función angular para este campo de fuerzas puede escribirse como [40]:

Angular tipo armónico:

$$U(\theta_{jik}) = \frac{k_\theta}{2}(\theta_{jik} - \theta_o)^2 \quad (2.11)$$

Donde  $\theta_{jik}$  es el ángulo desplazado de la posición de equilibrio  $\theta_o$ . Por otra parte  $k_\theta$  es una constante de fuerza característica de un sistema constituido por tres átomos que forman un ángulo  $\theta_{jik}$  entre los enlaces  $r_{ij}$  y  $r_{ik}$  (fig 2.4).

### 2.6.3. Potenciales de Torsión

El potencial de torsión describe la interacción que se presenta de fuerzas torcionales en las moléculas (fig 2.5). Requieren la especificación de cuatro posiciones

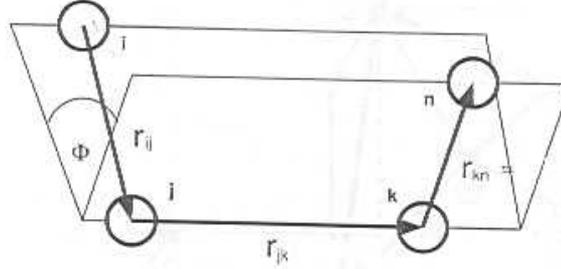


Figura 2.5: Potencial de torsión y vectores asociados.

atómicas. Una forma de estos potenciales utilizan cosenos [40] y un potencial muy usado para representar torsiones en cadenas es el de Ryckaert-Bellemans [37].

Potencial del coseno:

$$U(\phi_{ijkn}) = A[1 + \cos(m\phi_{ijkn} - \delta)] \quad (2.12)$$

Potencial de ángulos de torsión Ryckaert-Bellemans:

$$U_{tors} = \gamma[A_1 - A_2\cos(\phi) - A_3\cos^2(\phi) + A_4\cos^3(\phi) + A_5\cos^4(\phi) - A_6\cos^5(\phi)] \quad (2.13)$$

donde  $A_1 = 1,116$ ,  $A_2 = -1,462$ ,  $A_3 = -1,578$ ,  $A_4 = 0,368$ ,  $A_5 = 3,156$ ,  $A_6 = -3,788$  son constantes y  $\gamma = 1,987 \frac{kcal}{mol}$

## 2.7. Potenciales Intermoleculares

Hay un tipo de fuerzas que, aunque no son verdaderos enlaces interaccionan entre una y otra molécula produciendo una fuerza de atracción entre ellas, estas fuerzas son conocidas como fuerzas intermoleculares. Las fuerzas intermoleculares son las responsables sobre todo de las propiedades macroscópicas de la materia como son el punto de ebullición y el punto de fusión, por otra parte son más debiles comparadas con las fuerzas intramoleculares [3, 30].

Entre los diferentes tipos de fuerzas intermoleculares los que ocupamos en el campo de fuerzas son:

### 2.7.1. Potencial de Lennard-Jones (L-J)

El potencial de Lennard Jones es un potencial efectivo que describe la interacción entre dos partículas o sitios sin carga. Es atractivo para distancias grandes y muy repulsivo para distancias cortas.

Para dos moléculas con simetría esférica situadas a una distancia  $r$ , el potencial de L-J es de la forma [40]:

$$\phi(r)_{LJ} = 4\epsilon_{ij}\left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r}\right)^6\right] \quad (2.14)$$

Donde  $\epsilon_{ij}$  es una escala de energías (el mínimo de potencial) y  $\sigma_{ij}$  una escala de distancias (la distancia a la que el potencial vale cero).  $\sigma_{ij}$  y  $\epsilon_{ij}$  corresponden a los parámetros de Van der Waals para el par de átomos  $i$  y  $j$ , obtenidos a partir de las reglas de combinación de Lorentz-Berthelot [4]:

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j} \quad (2.15)$$

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_i + \sigma_j) \quad (2.16)$$

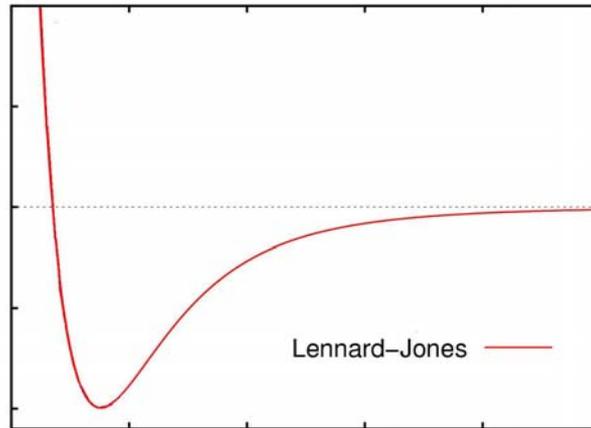


Figura 2.6: Potencial de Lennard-Jones.

En la (fig 2.6) se muestra el comportamiento de este potencial en función de la distancia entre dos sitios sin carga que interactúan, así como las contribuciones atractiva y repulsiva. En equilibrio, las partículas se encuentran a una distancia correspondiente al mínimo del potencial. El origen físico del término repulsivo de corto alcance entre dos sitios que interactúan proviene del principio de exclusión de Pauli: cuando las nubes electrónicas de dos átomos se traslapan la energía del sistema aumenta abruptamente. El exponente 12 se escoge así por motivos prácticos ya que es fácil de calcular [17]. El término que domina a distancias grandes es el término

atractivo y es el que le da cohesión al sistema. Esta atracción proviene de la fuerza de dispersión. La fuerza de dispersión se origina a partir de las interacciones dipolo-dipolo entre los dipolos generados al deformarse las nubes electrónicas y los dipolos inducidos que aquellos provocan en las nubes electrónicas de átomos vecinos [17,27].

### 2.7.2. Potencial de Coulomb

La energía de interacción entre dos iones es similar a la energía de interacción entre dos cargas ( $q_1, q_2$ ) en el vacío y viene dada por la expresión de Coulomb [35,40]:

$$U(r_{ij}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{R_{ij}} \quad (2.17)$$

donde  $\epsilon_0$  es la permitividad eléctrica en el vacío, si las cargas no se encuentran en el vacío se sustituye  $\epsilon_0$  por la permitividad del medio,  $q_i, q_j$  son las cargas respectivas y  $R_{ij}$  es la magnitud del vector de separación  $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_j - \vec{r}_i$ .

### 2.7.3. Sumas de Ewald

La suma de Ewald es la mejor técnica para calcular interacciones electrostáticas en un sistema periódico [40]. El modelo básico para un sistema periódico neutral es un sistema de iones cargados via el potencial de Coulomb.

La energía electrostática total es dada por la fórmula:

$$U_c = \frac{1}{2V_0\epsilon_0} \sum_{k=0} \frac{\exp(-k^2/4\alpha^2)}{k^2} \left| \sum_j^N q_j \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}_j) \right|^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{n<j}^{N^*} \frac{q_j q_n}{r_{nj}} \operatorname{erfc}(\alpha r_{nj}) - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\text{moléculas } l<m}^{M^*} q_l q_m \left( \delta_{lm} \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} + \frac{\operatorname{erf}(\alpha r_{lm})}{r_{lm}^{1-\delta_{lm}}} \right) \quad (2.18)$$

Donde  $N$  es el número de iones en el sistema y  $N^*$  el mismo número que descuenta interacciones (intramoleculares) excluidas,  $M^*$  representa el número de átomos excluidos en una molécula dada e incluye la corrección atómica del uno mismo,  $V_0$  es el volumen de la celda de simulación y  $\vec{k}$  es el vector recíproco (más detalles en la referencia [40]).

## 2.8. Programa de Simulación DL\_POLY\_2

DL\_POLY\_2 es un paquete de simulación de dinámica molecular desarrollado en el Daresbury Laboratory (Inglaterra) por W. Smith y T.R. Forester. El uso del programa está restringido a usuarios académicos.

DL\_POLY\_2 resuelven las ecuaciones de Newton tantas veces como se esté dispuesto a gastar el tiempo de cómputo. Para poder llevar a cabo las corridas efectuadas en este trabajo el programa se fue manipulando para que resolviera las ecuaciones de Newton 100,000 veces. Estas simulaciones fueron echas con una computadora Intel pentium 4 con dos procesadores de 3.2 GHz y memoria RAM de 505976 KB. El tiempo que tardo la simulación de cada corrida en promedio fue de 11 horas.

El programa de simulación DL\_POLY\_2 resuelve las ecuaciones de movimiento usando el campo de fuerzas de la ecuación 2.9. Este programa de simulación utiliza las funciones de los potenciales de enlace, angulares, torsionales y Lennard-Jones (mencionados anteriormente) y se alimenta de los parámetros de interacción (apéndice) introducidos en la construcción del campo de fuerzas.

DL\_POLY\_2 durante la simulación va resolviendo las ecuaciones de Newton cada 0,002 ps es decir en cada timestep hay una nueva posición de las moléculas y para esa nueva posición vuelve a resolver las ecuaciones, así en forma sucesiva hasta que termina con el número determinado de pasos a resolver fijado desde un principio.

El término timestep es el intervalo de tiempo que se utiliza para llevar a cabo el registro de los datos dinámicos de una molécula para un sólo paso en una trayectoria. Estos datos dinámicos contienen las coordenadas, las velocidades, las energías, etc, que varían con el tiempo. Cada timestep nuevo se lee y guarda dentro de una cierta fuente (un archivo por ejemplo) y se agrega a la lista de registros anteriores para poder ver la animación gráfica del movimiento que tuvo la molécula. En nuestro caso se utilizó el programa VMD (Visual Molecular Dynamics) para ver la evolución que tuvieron las monocapas.



# Capítulo 3

## Preparación del sistema.

En esta sección se describe el sistema a estudiar, cómo se preparó y las consideraciones que se tomaron en cuenta para las simulaciones de dinámica molecular.

### 3.1. Dodecyl Sulfato de Sodio (SDS)

Como se dijo anteriormente la composición final de diferentes tipos de surfactantes cuando se mezclan o combinan en una interfaz suelen tener características más ricas industrial y comercialmente que los surfactantes individuales. Es por eso que se construyó un sistema de una mezcla binaria en una interfaz agua/aceite ( $\text{CCl}_4$ ). Como ya dijimos se utilizaron dos tipos de moléculas; la primera de éstas fue una molécula aniónica conocida como Dodecyl Sulfato de Sodio (SDS) que consiste de una cabeza polar ( $\text{SO}_4$ ) unida a una cola hidrocarbonada (fig 3.1.a) . Los átomos de la cabeza fueron explícitamente modelados mientras que para la cola hidrocarbonada se utilizó un modelo de átomo unido [1]. Este modelo básicamente une cada grupo  $\text{CH}_n$  en un sólo átomo con los parámetros adecuados de tal forma que se tiene una cola de 12 átomos unidos a la cabeza (fig 3.1.b). En las tablas (Apéndice) se muestran los parámetros para los potenciales intramoléculares e intermoléculares que se utilizaron para construir el campo de fuerzas de esta molécula, estos parámetros fueron encontrados en la literatura [16] y básicamente son los utilizados por AMBER [39].

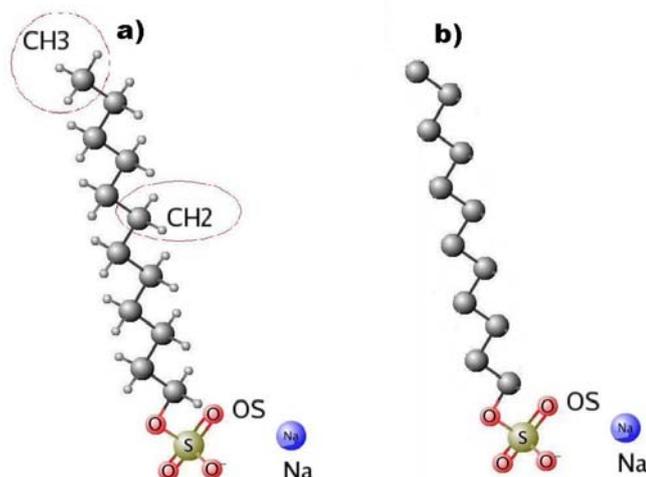


Figura 3.1: a) Molécula Dodecyl Sulfato de Sodio (SDS). b) Molécula de SDS con la configuración del modelo átomo unido [33].

### 3.2. Sorbitan Monooleate (SPAN80)

La segunda molécula que se utilizó fue una molécula conocida como Sorbitan Monooleate (SPAN80) (fig 3.2. a). La cual tiene una cabeza polar más compleja que la del surfactante SDS, unida a una cola hidrocarbonada la cual también fue modelada con el modelo de átomo unido de 17 átomos (fig 3.2.b)

En el caso de esta molécula no fue posible hallar parámetros de simulación en la literatura por lo cual se realizaron una serie de cálculos con el paquete GAUSSIAN [25] combinados con datos de AMBER para encontrar los mejores parámetros y ser usados en las simulaciones. En las tablas (Apéndice) se muestran los parámetros usados para los potenciales intramoleculares e intermoleculares para esta molécula.

Gaussian es un paquete de química computacional de uso en la química teórica, en el cual a partir de parámetros iniciales, bases de cálculo o las coordenadas de la molécula (indicando la posición x, y o z el radio y ángulo del átomo de una molécula) permite el cálculo de propiedades de moléculas es decir es capaz de dar una serie de resultados (energía de la molécula, frecuencias de vibración, geometría óptima, optimización de las coordenadas, momentos dipolares, cuadrupolares, etc) e intermedios de reacción, fundamentalmente mediante métodos teóricos (más detalles en la referencias [7, 25]).

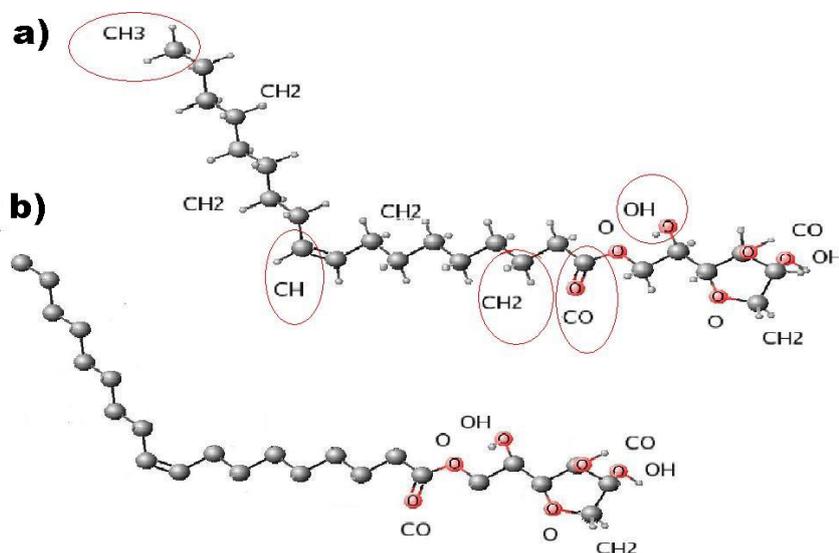


Figura 3.2: a) Molécula Sorbitan Monooleate (SPAN80). b) Molécula de SPAN80 con la configuración del modelo átomo unido [33].

### 3.3. Molécula de agua ( $H_2O$ )

En la literatura se encuentran actualmente varios modelos para el agua, por ejemplo SPC/E [20], SPC [21], TIP3P [23], TIP4P [23], sin embargo, en el presente trabajo se usó el modelo SPC (por sus siglas en inglés de simple point charge). Básicamente es un modelo de tres átomos, un oxígeno y dos hidrógenos con una configuración como la mostrada en la (fig 3.3) en el cual se mantuvieron constantes sus distancias mediante lo que se conoce como Shake, que es un algoritmo que mantiene unidos a una cierta distancia fija dos sitios en una molécula [40]. Este modelo ya ha sido usado en varios trabajos simulacionales [9] por lo cual se utilizaron los mismos parámetros empleados en la literatura [16]

### 3.4. Tetracloruro de Carbono ( $CCl_4$ )

Finalmente para construir la fase del aceite se utilizó la molécula de Tetracloruro de Carbono ( $CCl_4$ ). Sin embargo, para las simulaciones de este trabajo se usó un modelo de molécula rígida que consiste en construir la estructura de la molécula

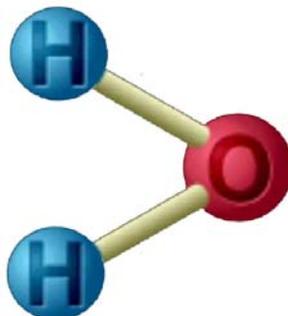


Figura 3.3: Molécula de Agua ( $H_2O$ )

(fig 3.4) y moverla como un todo, i.e. en este caso no se consideraron potenciales intramoleculares de enlace ni angulares. Este modelo se usó por simplicidad ya que se ha visto en la literatura que si tiene una configuración flexible que no cambia mucho en sus propiedades físicas [9].

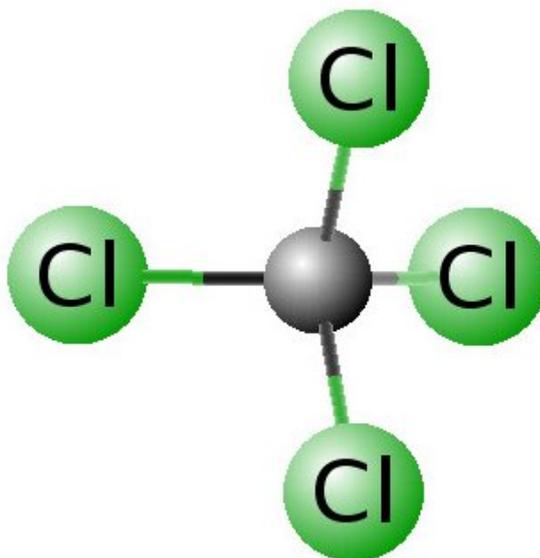


Figura 3.4: Molécula Dodecanol (Tetracloruro de Carbono)

### 3.5. Formación de las Monocapas

El siguiente paso consistió en contruir las monocapas de SDS/SPAN80 en la interfase agua/ $CCl_4$ . La configuración inicial fue preparada para introducir 36 moléculas de SDS en configuración paralela al eje Z (todas las moléculas están derechas sin doblarse) en una caja de simulación con dimensiones  $X = Y = 40.249 \text{ \AA}$  es decir se tiene una superficie de  $40.249 \text{ \AA}$  de ancho por  $40.249 \text{ \AA}$  de largo y está dividida en 36 casillas iguales donde cada una de las moléculas de SDS se colocaron en cada una de las casillas (fig 3.5) en las que fue dividida la superficie X,Y. Así entonces, se tuvo una área por molécula de  $45 (\text{\AA})^2$ .

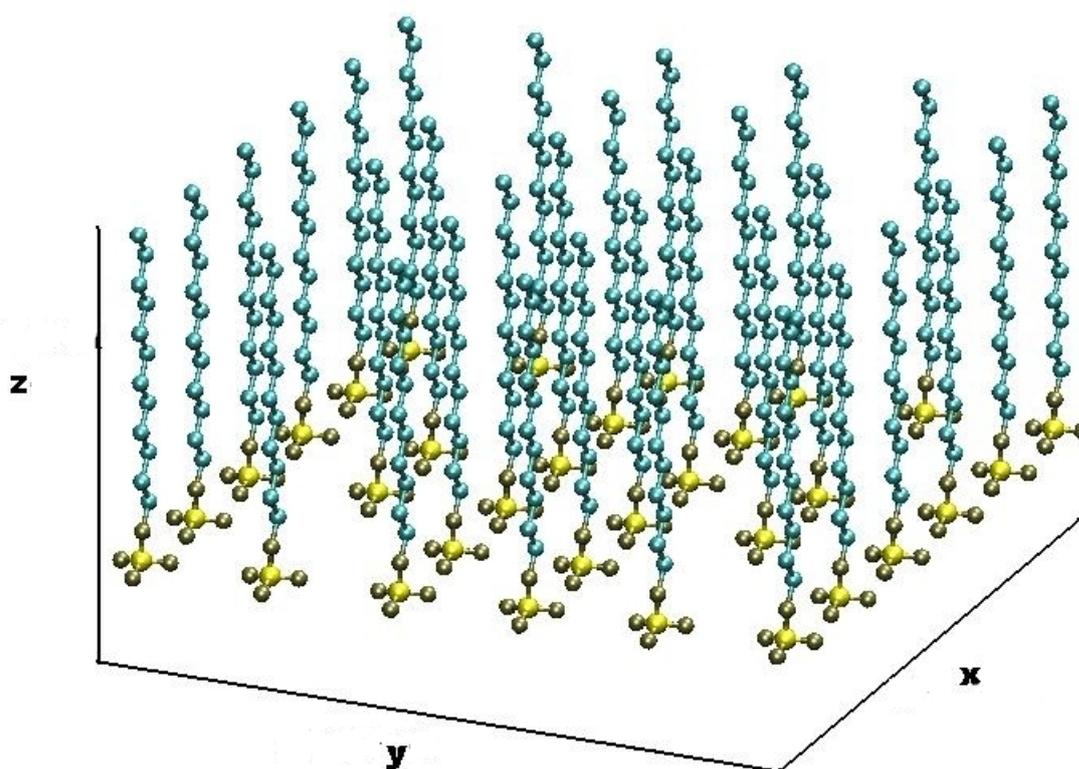


Figura 3.5: Moléculas de SDS todas paralelas al eje z acomodadas cada una en una área de  $45 (\text{\AA})^2$

Una vez puestas estas moléculas se sustituyeron cuatro moléculas de SDS por cuatro de SPAN80 (fig 3.6).

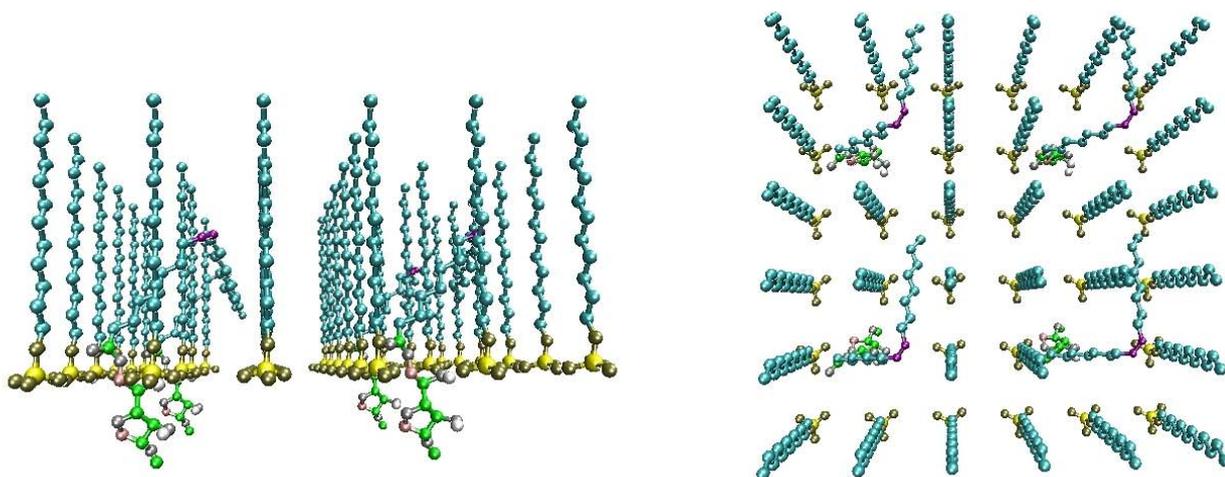


Figura 3.6: Proceso para la formación de la monocapa se sustituyeron 4 moléculas de SDS por 4 de SPAN 80

A esta configuración se agregaron 1185 moléculas de agua rodeando las cabezas polares de SDS y SPAN80 (en el eje negativo de las  $Z$ ), 415 moléculas de  $CCl_4$  en la región de las colas (en el eje positivo de las  $Z$ ) y 34 contraiones de  $Na^+$  puestos aleatoriamente en la interfaz (fig 3.7).

Así entonces, se impusieron condiciones de frontera en todas las direcciones. Sin embargo, cabe señalar que la caja de simulación en el eje  $Z$  fue de dimensiones más largas que los ejes  $X$ - $Y = 149 \text{ \AA}$ ,  $Z = 150 \text{ \AA}$  dejando un espacio vacío en los extremos de la caja en esta dirección (fig 3.7), esto es, en ambos extremos de la caja había una interfase líquido/vapor. Esto se hizo con el propósito de evitar, que por el uso de condiciones periódicas de frontera, se tuviera una interfase extra agua/aceite que pudiera modificar los efectos que se quieren al estudiar la monocapa. También se usó esta distancia para poder emplear adecuadamente las sumas de Ewald para resolver las interacciones electrostáticas en tres dimensiones [43].

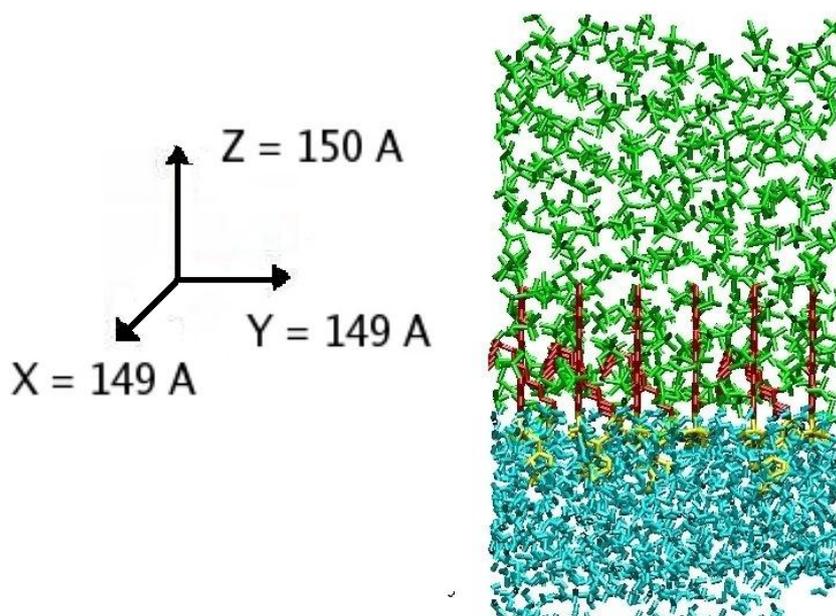


Figura 3.7: Formación de la primera monocapa

Un segundo sistema fue preparado de igual manera pero en este caso se cambiaron 8 moléculas de SDS por 8 de SPAN80, dejando una monocapa con 28 moléculas de SDS y 8 de SPAN80 (fig 3.8).

También se preparó una tercera monocapa con 20 moléculas de SDS y 16 de SPAN (fig 3.9 (2)), análogamente a estas configuraciones se les agregaron las mismas 1185 moléculas de agua rodeando las cabezas polares de SDS y SPAN80 y 415 moléculas de  $CCl_4$  en la región de las colas, pero ahora con 28 y 20 contraiones de  $Na^+$  puestos aleatoriamente en la interfase respectivamente (fig 3.9).

Como muy seguramente algunos de los átomos de las moléculas de SDS y SPAN80 se traslaparon con algunos átomos de agua y  $CCl_4$  al colocarlas todas en la caja de simulación (las posiciones no las podemos cambiar puesto que sería difícil saber cuales son los átomos encimados, al empezarse la simulación primero se hicieron simulaciones con tiempos muy pequeños (para que éstas se destrapasen) se hicieron simulaciones de todas las monocapas para lograr que se destrapasen las moléculas

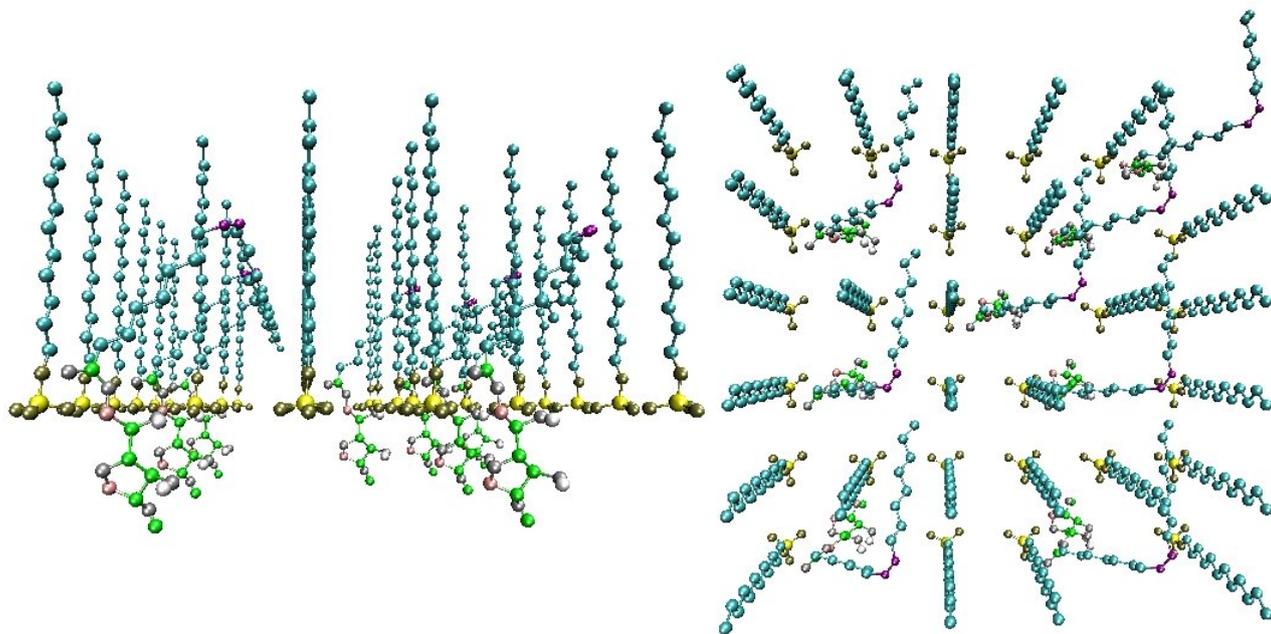


Figura 3.8: Proceso para la formación de la segunda monocapa se sustituyeron 8 moléculas de SDS por 8 de SPAN80

pero sin permitir el movimiento total de los surfactantes dejando rígida su cabeza polar permitiendo que sus colas hidrocarbonadas tuvieran la suficiente libertad para acomodarse.

Es importante señalar que aunque se mantenga rígida la cabeza polar sí existe un poco de movimiento entre ellas porque las interacciones inter e intramoleculares se dan durante la simulación ocasionando así que también haya destraspamiento en las moléculas de la cabeza polar con las moléculas de agua. Para esto se realizaron corridas con un tiempo de simulación muy pequeño (0.00000002ps).

Estas simulaciones fueron cortas, alrededor de 10,000 pasos con las cabezas polares fijas. Una vez hechas estas corridas se realizó otra corrida de 100,000 pasos, aún con las cabezas de ambos surfactantes fijas pero a un tiempo de 0.002ps. De esta manera se consiguió que las colas de los surfactantes se movieran libremente y que todas las moléculas de la monocapa se hubieran destraspado. Finalmente una vez que se destrasparon todas las moléculas se prosiguió a llevar a cabo la simulación final de las monocapas permitiendo que las cabezas polares puedan moverse libremente.

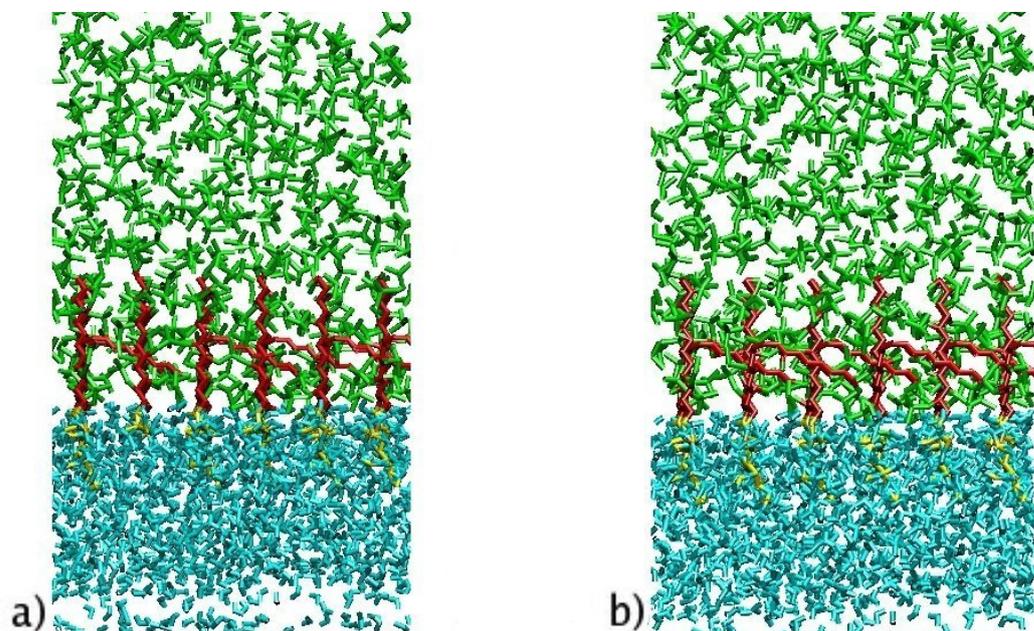


Figura 3.9: a) Formación de la Segunda monocapa, b) Formación de la tercera monocapa (2)

Con el fin de tener mejores pruebas y argumentos del funcionamiento del sistema que se preparó, se hicieron varias simulaciones para las tres monocapas a diferentes temperaturas 290 K, 300 K y 310 K. Las simulaciones finales (partiendo de que ya están destrazlapadas las moléculas) se hicieron para 100,000 pasos a un tiempo de 0.002 ps por lo que todo el sistema estrictamente corrió 200,000 pasos a  $\Delta t = 0,002$  ps para analizar los resultados. Este mismo procedimiento se realizó para todas las monocapas construidas.



# Capítulo 4

## Resultados

Se llevaron a cabo una serie de simulaciones por computadora mediante el método de Dinámica Molecular con una mezcla de surfactantes SDS como prototipo de la molécula aniónica y SPAN80 como molécula no-iónica (ligados en algunos experimentos [8,9]) en una interfaz agua/ $CCl_4$ (tetracloruro de carbono).

En esta sección presentaremos las simulaciones que se llevaron a cabo para probar que el sistema que se preparó es estable, ayudándonos de la observación sobre el movimiento de las partículas en el interior de la monocapa después de la simulación. Estas simulaciones son preliminares en lo que respecta a un estudio profundo de las monocapas puesto que el tiempo de simulación no fue muy largo. Sin embargo se pudo preparar un sistema que nos puede ayudar para la investigación científica de las monocapas.

Con la ayuda de este trabajo se pretende que en trabajos futuros se pueda estudiar el comportamiento del surfactante SPAN80 (ya que la molécula de SDS se ha estudiado durante más tiempo). Básicamente con estas simulaciones se puede ver la estabilidad y comportamiento aproximado de las moléculas y nos servirán como base para un estudio más detallado a futuro.

Así entonces se hicieron simulaciones con diferentes monocapas modificando la temperatura y el número de surfactantes en la interfaz y con esto poder observar el comportamiento de las moléculas al ponerles diferentes condiciones termodinámicas.

Las primeras simulaciones se hicieron a una temperatura de 300 K para las tres diferentes monocapas que se prepararon. La primera monocapa está formada por 32

moléculas de SDS y 4 moléculas de SPAN80, como se dijo anteriormente, el número de moléculas de agua (1185) y  $CCl_4$  (415) no cambiaron en todas las simulaciones.

En la fig 4.1.(a) se muestra la primera monocapa en su configuración inicial antes de empezar la simulación y en la fig 4.1.(b) la monocapa después del proceso de simulación.

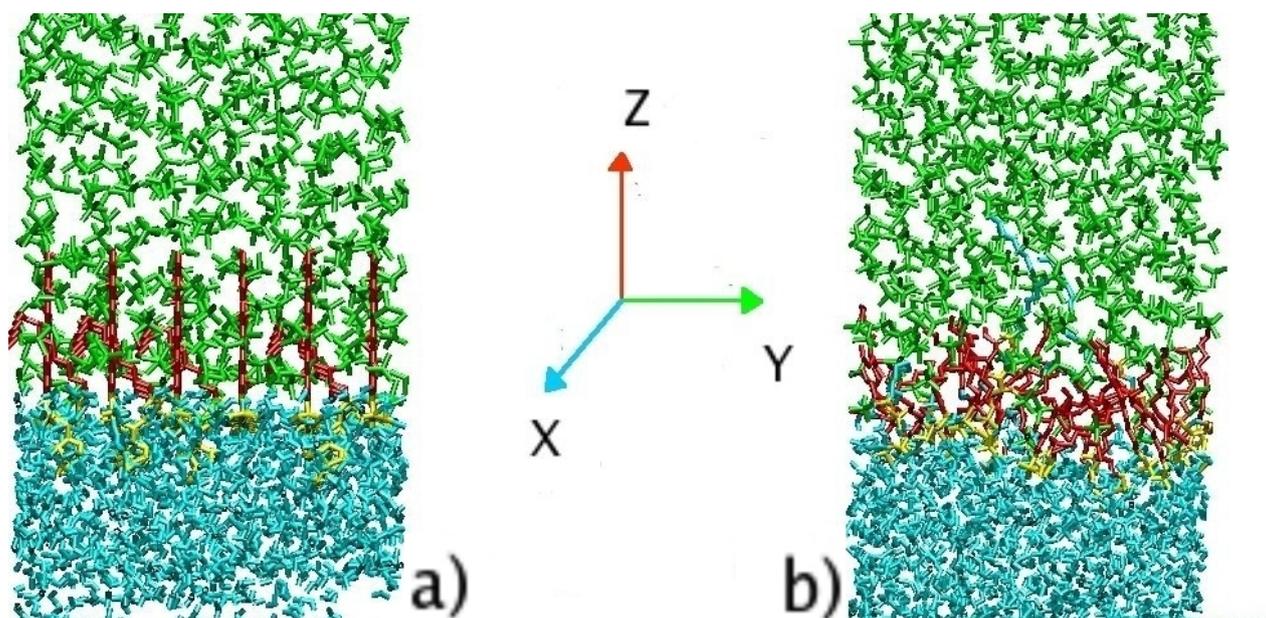


Figura 4.1: a) Primera monocapa en su configuración inicial, b) Monocapa después del tiempo de simulación a 300 K

Para esta misma monocapa se hicieron aparte otras simulaciones en las cuales se modificó la temperatura para estudiar el comportamiento y la estructura de las moléculas en función de la temperatura.

El cambio de temperaturas implicaría que al final de la simulación tendría que haber un acomodo diferente de las moléculas puesto que aunque se trate de la misma monocapa inicial para la simulación a 300 K las condiciones iniciales no son las mismas. Entonces las moléculas deben reflejar el cambio en la temperatura.

Así entonces se hicieron corridas de la primera monocapa para tres diferentes temperaturas, a 290 K (fig 4.2.(a)), 300 K (fig 4.1.(b)) y 310 K (fig 4.2.(b)), todas partiendo de su respectivo acomodo molecular inicial donde cada monocapa tiene una diferente concentración de surfactantes.

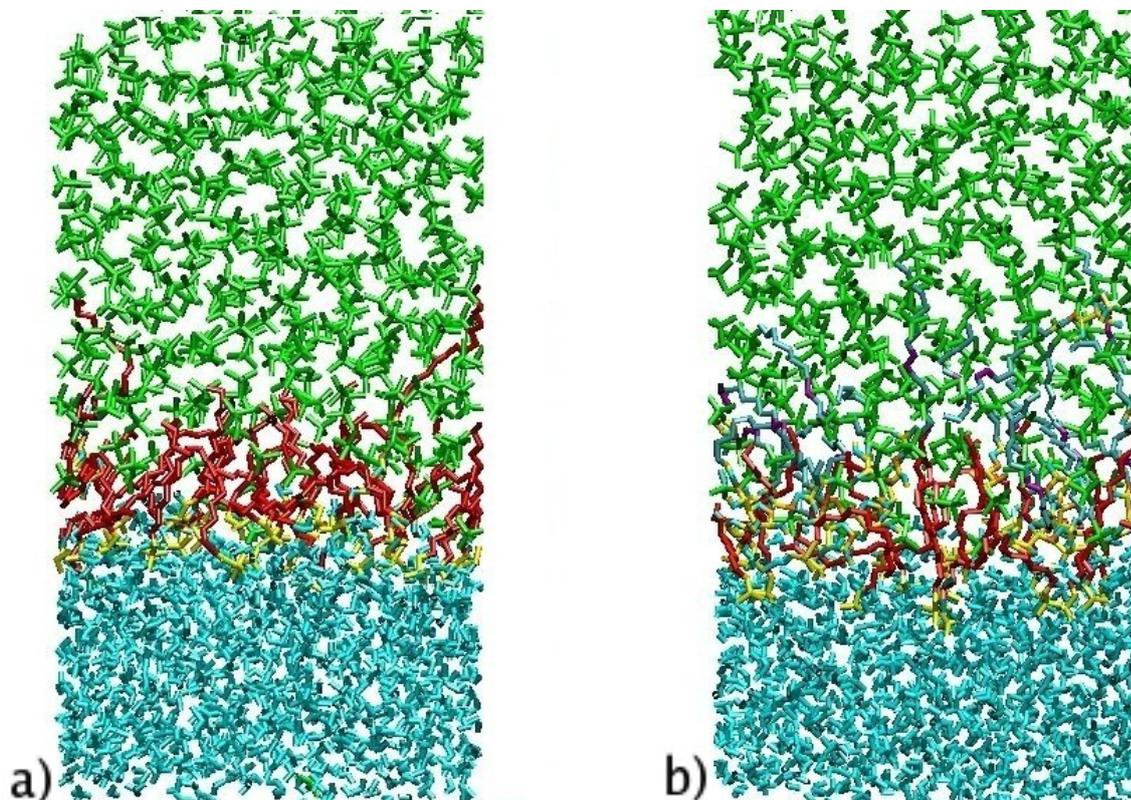


Figura 4.2: a) Monocapa después de la simulación a una temperatura de 290 K, b) Monocapa después del tiempo de simulación a una temperatura de 310 K

La segunda monocapa está constituida por 28 moléculas de SDS y 8 moléculas de SPAN80, en la cual también se hicieron corridas para las temperaturas a 300 K, 290 K y 310 K. La fig 4.3.(a) muestra la segunda monocapa en su configuración inicial antes de llevar a cabo la simulación y la fig 4.3.(b) es la monocapa después de la simulación.

Las configuraciones finales para la segunda monocapa a las temperaturas de 290 K y 310 K se muestran en las figuras fig 4.4.(a) y fig 4.4.(b) respectivamente.

De igual forma para la tercera monocapa (20 moléculas de SDS y 16 moléculas de SPAN80) se hicieron las mismas corridas para las diferentes temperaturas (ver (fig 4.5)).

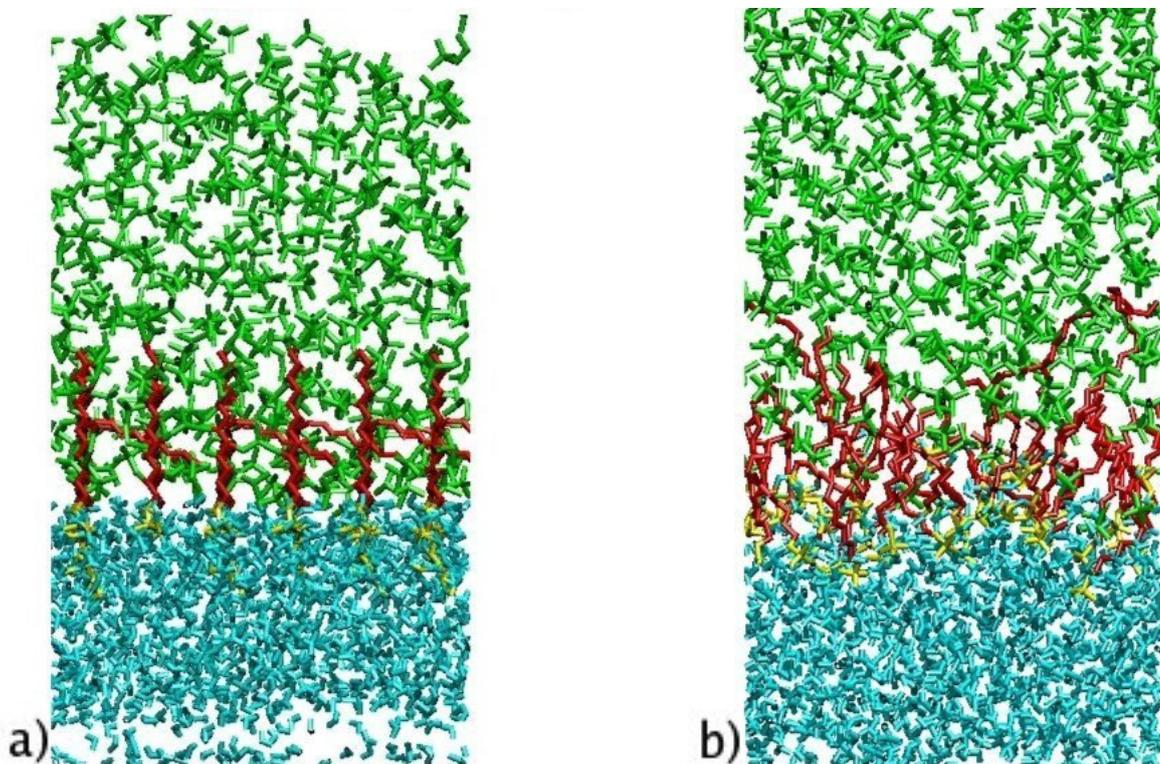


Figura 4.3: (a) Segunda monocapa en su configuración inicial. (b) Segunda monocapa después de corrida la simulación a 300 K

Las condiciones iniciales de temperatura y concentración de surfactantes las fuimos cambiando para tener una mejor percepción de que en realidad ocurren interacciones entre los surfactantes y las moléculas de agua y aceite dentro de la monocapa, aunque las imágenes no muestran movimientos relevantes de las capacidades y propiedades que pueden llegar a tener el SDS y SPAN80.

El acomodo de los surfactantes, las moléculas de agua y aceite en cada una de las monocapas de las figuras (fig 4.6, fig 4.7 y fig 4.8) tienen diferente apariencia, provocada por la desigual concentración de surfactantes y a las distintas condiciones termodinámicas. El SDS y SPAN80 de las figuras 4.6, 4.7 y 4.8 siempre se mantuvieron en la interfaz agua/aceite, como se ve en estas figuras todos los surfactantes se movieron de una forma isotrópica pero siempre con la parte hidrofóbica dentro del aceite y la parte hidrofílica dentro del agua.

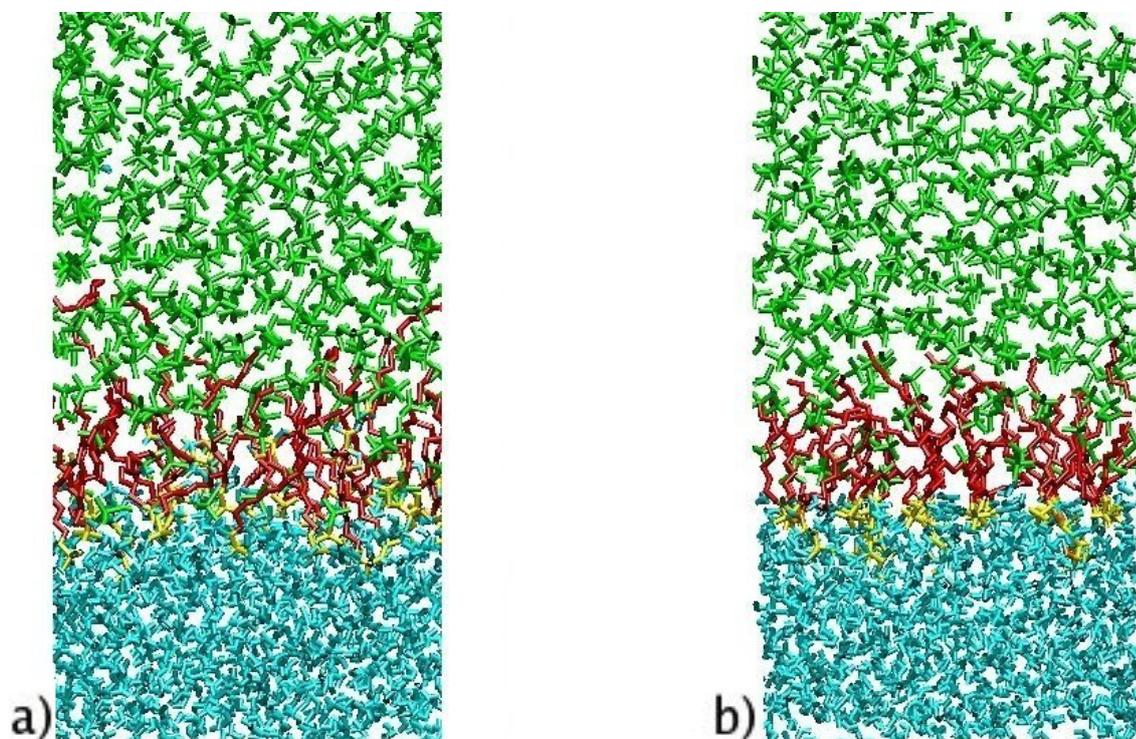


Figura 4.4: (a) Segunda monocapa después de ser simulada a 290 K. (b) Segunda monocapa después del proceso de simulación a 310 K

Aunque la temperatura a la que se hizo la simulación para cada monocapa de las figs 4.6. (a), (b), (c) haya sido igual, la monocapa parece alterarse más por la concentración de surfactantes.

En las figs 4.7.(a),(b),(c) podemos ver cómo el comportamiento de las monocapas cambia (y difiere de las monocapas que fueron simuladas a otras temperaturas) a modo de respuesta a otra concentración de surfactantes, para una misma temperatura durante el proceso de simulación.

Las monocapas de la (fig 4.8) están simuladas a 310 K y también difieren en el número de surfactantes que hay en ellas. En general estas observaciones nos indican que debido a la diferente concentración de surfactantes ocurren reacciones diferentes con el agua y el aceite dando la impresión de que hay una cierta tendencia a la mezcla entre ellos cuando la concentración de SPAN80 aumenta y la de SDS disminuye (fig 4.6, 4.7 y 4.8). La temperatura es un factor importante puesto que se altera la energía

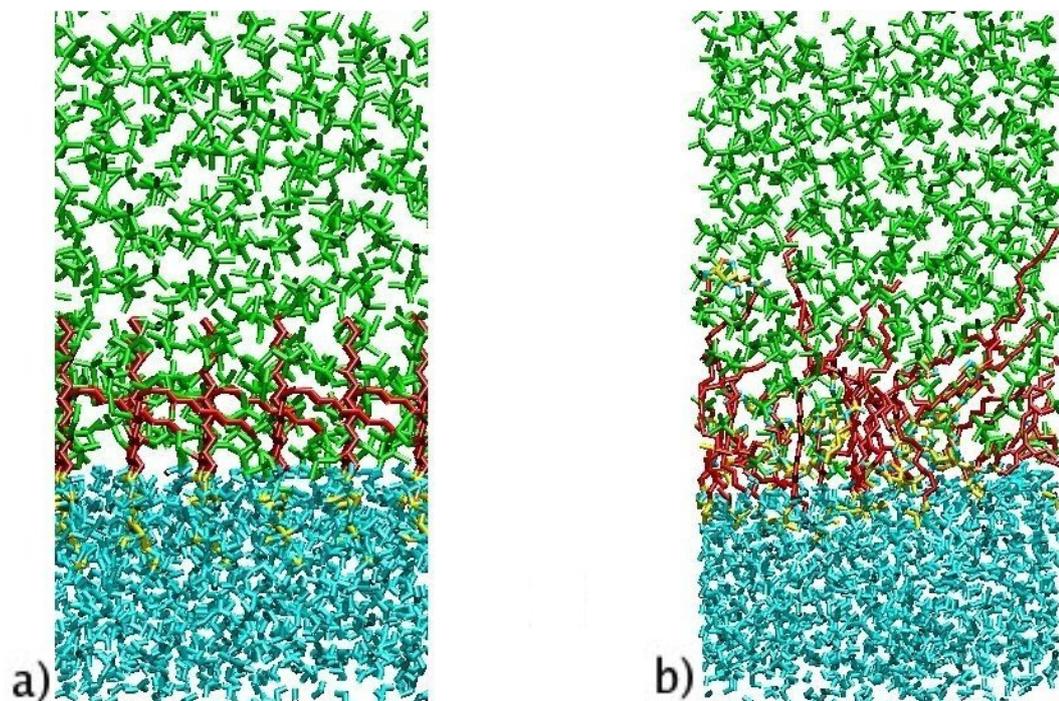


Figura 4.5: (a) Tercera monocapa en su configuración inicial. (b) Tercera monocapa después de ser simulada a 300 K

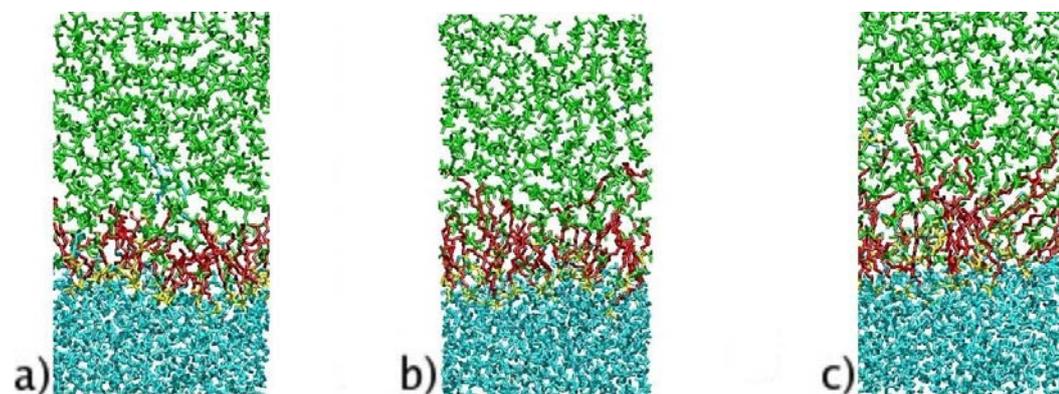


Figura 4.6: (a) Monocapa uno (32 moléculas de SDS y 4 moléculas de SPAN80), (b) Monocapa dos (28 moléculas de SDS y 8 moléculas de SPAN80), (c) Monocapa tres (20 moléculas de SDS y 16 moléculas de SPAN80). Todas las simulaciones se llevaron a cabo a  $T = 300$  K.

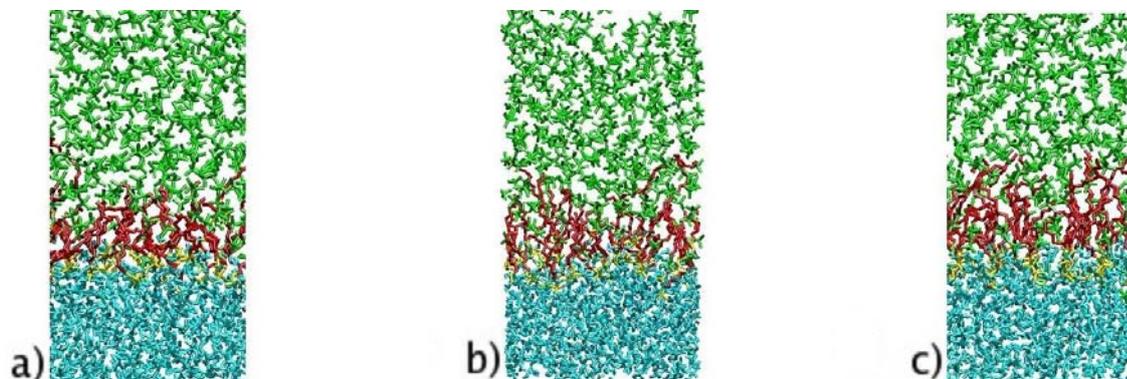


Figura 4.7: (a) Monocapa uno (32 moléculas de SDS y 4 moléculas de SPAN80), (b) Monocapa dos (28 moléculas de SDS y 8 moléculas de SPAN80), (c) Monocapa tres (20 moléculas de SDS y 16 moléculas de SPAN80). Todas las simulaciones se llevaron a cabo a  $T = 290$  K.

de las moléculas ocasionando así que su movimiento dentro de la monocapa sea más rápido o lento, según sea el caso. De las figs 4.6(c), 4.7(c) y 4.8(c) se ve que el agua y el aceite tienden a mezclarse cuando la temperatura y la concentración de SPAN80 aumenta.

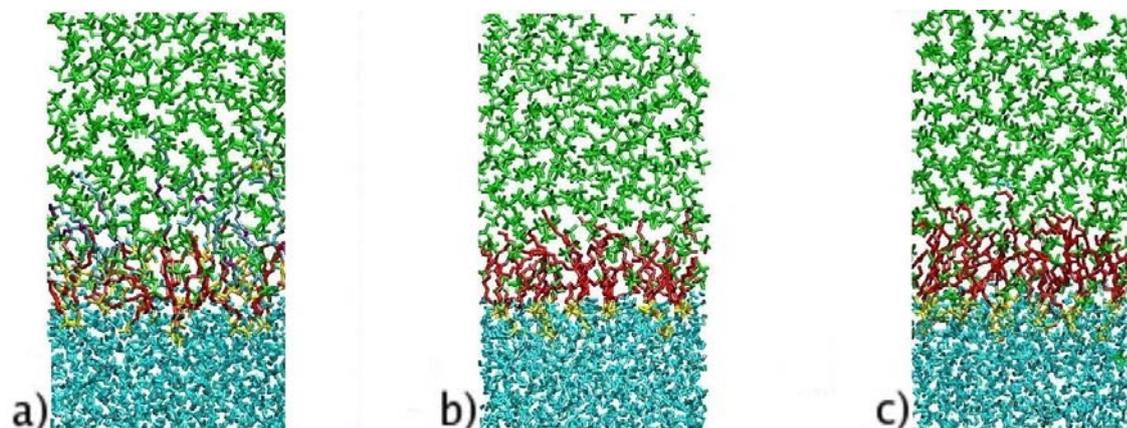


Figura 4.8: (a) Monocapa uno (32 moléculas de SDS y 4 moléculas de SPAN80), (b) Monocapa dos (28 moléculas de SDS y 8 moléculas de SPAN80), (c) Monocapa tres (20 moléculas de SDS y 16 moléculas de SPAN80). Todas las simulaciones se llevaron a cabo a  $T = 310$  K.

## 4.1. Parámetros de Orden y Ángulo de inclinación de las Colas de SDS y SPAN80

En el estudio de monocapas es importante saber la orientación promedio de las colas que tienen los surfactantes durante la simulación. La medida de la orientación y la longitud de las colas nos dan información del ancho de la monocapa lo cual es una propiedad que se puede medir experimentalmente [2, 6, 10, 11, 14, 15, 34].

Así entonces, se analizó la configuración que tienen las colas de SDS/SPAN80 en la mezcla de las monocapas. Los estudios de las mezclas de surfactantes han sido investigados experimentalmente por algunos autores que han mostrado interés en la longitud e inclinación de las cadenas de las moléculas entre otras propiedades [2, 6, 11, 14, 15].

Nosotros nos inclinamos al estudio de algunas de estas propiedades para entender mejor cómo la estructura de los surfactantes es influenciada por la concentración de las moléculas no-iónicas con las moléculas aniónicas.

En las configuraciones iniciales de las monocapas se introdujeron todas las moléculas de SDS derechas sin doblarse (la magnitud de la cola de SDS es de aproximadamente  $13.9 \text{ \AA}$  en su configuración paralela al eje  $z$ ) y las moléculas de SPAN80 lo más derechas y paralelas al eje  $z$  que pudieran estar (la magnitud de la cola de SPAN80 es de aproximadamente  $26 \text{ \AA}$ ), por lo que la cola hidrocarbonada de SPAN80 es más larga que la de SDS.

La orientación de las colas como se ve en las figuras anteriores cambian de su orientación inicial. Es difícil tomar un criterio sobre qué tanto se movieron las colas de los surfactantes puesto que el orden final de todos ellos no es regular, esto es, algunas tienen mayor o menor inclinación respecto de la normal (eje  $z$ ). Sin embargo se puede hacer un cálculo del promedio de la inclinación total de todas las colas de las moléculas. Así entonces con la ayuda de un programa hecho en FORTRAN se pudo saber el promedio general de la inclinación de las colas de SDS y SPAN80 en cada monocapa (tablas (4.1) y (4.2)).

Analogamente con los datos de inclinación de las colas de SDS y SPAN80 se pudo tomar un parámetro del orden que tienen los surfactantes después de la simulación.

En la simulación computacional el parámetro de orden  $S_{CD}$  es calculado usando la siguiente formula:

$$S_{CD} = (2/3)S_{xx} + (1/3)S_{yy}$$

$$S_{ij} = (1/2) \langle 3 \cos \theta_i \cos \theta_j - \delta_{ij} \rangle$$

donde  $i, j = x, y ; z$  y  $\theta_i$  es el ángulo de inclinación de la cola medida respecto de la normal de la monocapa (eje  $z$ ) y los paréntesis angulares son el promedio del ensamble de todos los carbonos respectivamente.

Si el tensor  $S_{zz}$  es igual a 1 y el  $S_{CD}$  es igual a  $-1/2$  indica que todas las moléculas están ordenadas sobre la normal de la monocapa, si el tensor  $S_{zz}$  es igual a  $-1/2$  indica que el orden de los atomos de carbono son perpendiculares a la normal de la monocapa y si es cero nos indica que hay una distribución isotrópica de todos ellos (más detalles en la referencia [12]).

En la fig 4.9 se da el parámetro de orden ( $-S_{CD}$ ) de la molécula de SDS para las tres diferentes monocapas que se prepararon. En cada gráfica se muestra cómo el orden de las moléculas de SDS cambia cuando se altera la temperatura y también cuando cambia el número de ellas en cada sistema. El surfactante tiende a inclinarse más cuando disminuye la concentración de los surfactantes y el orden de cada monocapa tiende a una distribución isotrópica cuando son simuladas a diferentes temperaturas de la temperatura ambiente (tabla 4.1).

El parámetro de orden inicial ( $-S_{CD}$ ) de la molécula de SPAN80 tiende a 0.4 que es más o menos cercano a  $-1/2$  lo que nos indica que casi todas las moléculas están ordenadas sobre la normal de la monocapa. En la fig 4.10 el parámetro de orden de la molécula de SPAN80 es diferente en cada monocapa, la molécula de SPAN80 tiende a una distribución isotrópica cuando alteramos la temperatura ambiente en cada simulación (tabla 4.2). Por otro lado se observa que las colas tienden a inclinarse más cuando cambia la concentración de SPAN80 dentro de la misma monocapa.

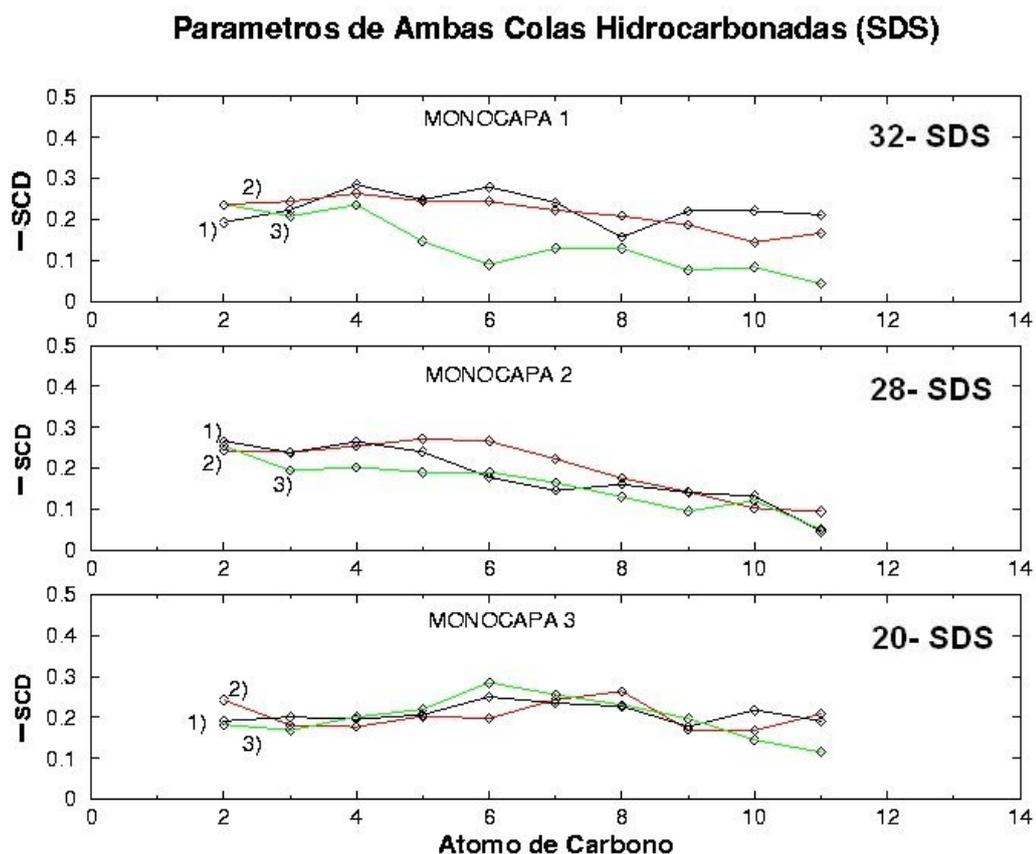


Figura 4.9: Parámetros de orden (ordenada al origen) de cada átomo para todas las colas hidrocarbonadas (abscisas) de SDS en cada monocapa a diferentes temperaturas. Todas las gráficas con el índice 1 son las corridas a 300 K, con índice 2 a 290 K y con índice 3 a 310 K.

El parámetro de orden  $|S_{CD}|$  de las colas hidrocarbonadas muestran el promedio de la inclinación que tuvieron los átomos de carbono respecto a la normal de la monocapa. Dividiendo el parámetro de orden  $|S_{CD}|$  entre el número de átomos de carbón que hay en la cola se obtiene un promedio general del orden al que tienden todas las colas hidrocarbonadas de los surfactantes  $\langle |S_{CD}| \rangle$  para cada monocapa a todas las temperaturas.

El parámetro de orden de los carbonos para SDS y SPAN80 para la misma mo-

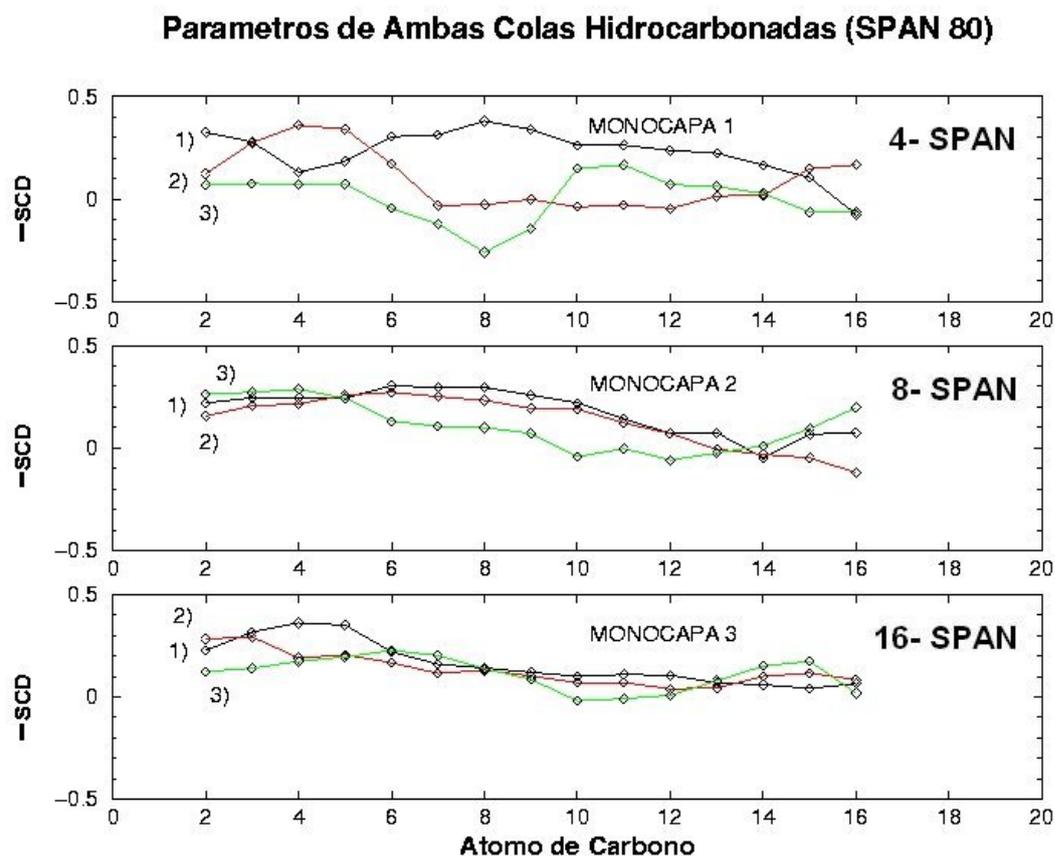


Figura 4.10: Parámetros de orden (ordenada al origen) de cada átomo para todas las colas hidrocarbonadas (abscisas) de SPAN80 en cada monocapa a diferentes temperaturas. Todas las gráficas con índice 1 son las corridas a 300 K, con índice 2 a 290 K y con índice 3 a 310 K.

nocapa son mostrados por separado (tabla (4.1) y (4.2)).

Los ángulos de inclinación promedio de todas las colas se obtuvieron mediante la relación  $\text{sen}\theta = \frac{L_z}{L_T}$ , donde  $L_z$  es la magnitud promedio proyectada sobre el eje z de las colas de SDS y SPAN80 y  $L_T$  es la magnitud promedio de la longitud de las colas de SDS y SPAN80 respectivamente.

T = 290 K	No. de moléculas	Long.Total	Proyección en Z	Inclinación	Promedio
Monocapa	SDS	$L_T$	$L_z$	$\theta_{290K}$	$\langle  S_{CD}  \rangle$
1	32	11.94	10.11	32.1	0.216
2	28	11.98	9.28	39.2	0.181
3	20	11.90	9.98	32.9	0.209
T = 300 K				$\theta_{300K}$	
1	32	12.32	10.68	29.8	0.227
2	28	11.99	9.74	35.6	0.201
3	20	11.49	10.02	29.3	0.205
T = 310 K				$\theta_{310K}$	
1	32	11.42	8.56	41.4	0.137
2	28	11.69	9.52	35.4	0.159
3	20	11.29	9.17	35.7	0.199

Tabla 4.1: Parametros de orden y angulos de inclinación de las colas de SDS para todas las monocapas

T=290 K	No. de moléculas	Long.Total	Proyección en Z	Inclinación	Promedio
Monocapa	SPAN	$L_T$	$L_z$	$\theta_{290K}$	$\langle  S_{CD}  \rangle$
1	4	15.71	12.79	35.4	0.095
2	8	15.16	12.27	35.9	0.128
3	16	16.96	12.88	40.5	0.132
T = 300 K				$\theta_{300K}$	
1	4	17.67	15.60	28.0	0.228
2	8	14.63	10.25	45.6	0.179
3	16	15.43	11.15	43.7	0.162
T = 310 K				$\theta_{310K}$	
1	4	14.93	2.98	78.4	0.003
2	8	14.67	9.01	52.1	0.108
3	16	14.94	8.06	57.4	0.111

Tabla 4.2: Parámetros de orden y ángulos de inclinación de las colas SPAN80 para todas las monocapas.

La longitud de las colas  $L_T$  de SDS y SPAN80 varían entre ellas aproximadamente  $1\text{\AA}$  respectivamente por lo que para la misma concentración de surfactantes pero a diferentes temperaturas notamos que la magnitud de las colas no cambian mucho

después de la simulación (ver tablas 4.1 y 4.2). Sin embargo la inclinación promedio de las colas en cada una de las monocapas que tienen la misma concentración de surfactantes varió más que la longitud de las colas  $L_T$  debido a la influencia de la temperatura que se dio durante el proceso de simulación para cada una de las monocapas (tablas 4.1 y 4.2).

El orden de las colas en la molécula de SDS es siempre más alto que en las colas de SPAN80 para la misma monocapa es decir comparando el  $\langle |S_{CD}| \rangle$  promedio del parámetro de orden de las colas de SDS y SPAN80 en la mezcla de la monocapa nos indica que las colas de SPAN80 son ligeramente más desordenadas que las colas de SDS (tablas 4.1 y 4.2).

Las simulaciones realizadas en este trabajo fueron sólo pruebas preliminares del sistema por lo que los resultados obtenidos no reflejan el verdadero comportamiento que tienen las monocapas experimentalmente. Trabajos a futuro darán mejores resultados que puedan interpretarse de acuerdo a las condiciones termodinámicas del sistema.



# Capítulo 5

## Conclusiones

Llevamos a cabo una serie de simulaciones por computadora donde se usaron dos diferentes moléculas SDS y SPAN 80 que fueron preparadas con el modelo de átomo unido.

En la configuración inicial de las monocapas primero se introdujeron las coordenadas de la posición de cada una de las moléculas respectivamente. Como se prepararon tres monocapas diferentes se varió la concentración de los surfactantes, es decir se prepararon las monocapas para que haya un surfactante de SPAN80 en donde antes había una de SDS.

El sistema (campo de fuerzas) que se preparó puede seguirse ocupando para llevar a cabo una investigación científica de muy amplio interés donde la importancia y validez del trabajo elaborado contribuya más al conocimiento de las monocapas.

De nuestros resultados se observa que la distribución de las moléculas afecta la posición de los surfactantes en la interfaz, es decir la diferente concentración de surfactantes y la variación de la temperatura influyen tanto en la longitud total de SDS y SPAN80 al final de la simulación, así como también en la inclinación promedio de las colas. El orden de las cabezas polares y las colas hidrocarbonadas de los surfactantes al final de la simulación nos indican que fueron desplazados, esto nos indica que el sistema si funciona y puede utilizarse para hacer simulaciones que duren más tiempo.

Las monocapas se mantuvieron siempre estables durante toda la simulación, todo este proceso se generó dentro de la caja de simulación.

Aunque el tiempo de simulación de las monocapas fue corto se pueden observar ciertas tendencias del comportamiento que se muestran en experimentos reales. La

posible introducción de algunas moléculas de aceite en el agua y viceversa es una característica del comportamiento de las monocapas con surfactantes en los experimentos y en algunas imágenes se aprecian estas características (fig 4.6(c), 4.7(c) y 4.8(c)).

De los resultados preliminares notamos que no hay una tendencia de la concentración y la temperatura sobre las cantidades del parámetro de orden, al igual que de la inclinación y tamaño de las moléculas. Esto puede deberse al poco tiempo de simulación. Así entonces, al aumentar el tiempo de simulación se pueden obtener mejores resultados de las propiedades que tienen los surfactantes además de saber las funciones que desempeñan las colas y la cabeza polar de los surfactantes en las monocapas.

Así pues el trabajo realizado servirá para que en trabajos futuros se pueda aprender más sobre el comportamiento de las monocapas. Como trabajos a futuro está aprender más sobre el comportamiento del surfactante SPAN80 ya que es una molécula que hoy en día se está estudiando mucho.

Es probable que la contraparte experimental de las monocapas pueda llevarse a cabo con menos frecuencia, una vez que ya se hayan hecho varias pruebas de la confiabilidad de los resultados que pueden obtenerse con trabajos de este tipo.

Este sistema como ya dijimos se mantuvo siempre estable. Todas las interacciones se llevaron dentro de la celda de simulación. Esto da confiabilidad a que se puedan hacer trabajos más profundos sobre este tema. Lo importante ahora es saber interpretar lo que está sucediendo, de eso trata la investigación científica y en esta rama de la ciencia este sistema puede contribuir a aprender más sobre el comportamiento de las monocapas.

# Apéndice A

## Parámetros de Interacción

El propósito de un programa de mecánica molecular es determinar la estructura, energía óptima y comportamiento que tendrían con otros grupos basándose en los modelos físicos definidos por los campos de fuerza. Por tanto la entrada de datos en el programa (*DLPOLY*) debe definir la estructura de comienzo para las moléculas a estudiar. Esto implica por ejemplo tomar coordenadas cartesianas (x,y,z) para cada uno de los átomos, así como definir los enlaces entre ellos. En la práctica (y en este trabajo) frecuentemente sólo se definen los átomos pesados, todos menos el hidrógeno, siendo estos añadidos cuando óptimamente son necesarios [18].

El primer paso en los cálculos de mecánica molecular es determinar las distancias interatómicas, ángulos de enlace y ángulos de torsión en la geometría inicial. Los valores obtenidos serán los utilizados por las diferentes funciones de potencial para calcular una energía inicial, la cual es la suma de las energías de potencial calculadas para cada enlace, ángulo de enlace, ángulo de torsión y pares de átomos no enlazados.

Algunos de los parámetros de los potenciales intermoleculares e intramoleculares fueron calculados y reportados en la literatura [16]. En este trabajo utilizamos estos parámetros para definir el campo de fuerzas. En la (fig A.1) y (fig A.2) de SDS y SPAN80 se muestran como están distribuidos los átomos.

Para facilitar la notación en el campo de fuerzas hubo la necesidad de renombrar los átomos de todas las moléculas que conforman la monocapa y para nuestro caso la notación que ocupamos quedó así:

El grupo metil  $CH_2$  de la molécula de SDS y SPAN80 que consta de un átomo de carbono y dos de hidrógeno está representado por E2, el grupo metilo  $CH_3$  (un átomo de carbono y tres de hidrógeno) de la molécula SDS y SPAN80 está representado por E3, S3 (sulfuro), O (oxígeno), CH (un carbono con un hidrógeno), HO (un hidrógeno con un oxígeno), D2 (un carbono con dos hidrógenos unido en la cabeza polar del

surfactante SPAN 80), OD (un oxígeno entre dos carbonos), OC (un oxígeno con un carbono), C (carbono), NA (Sodio), OW (oxígeno de la molécula de agua), HW (hidrógeno de la molécula de agua), CT (carbono de la molécula tetracloruro de carbono), CL (cloro de la molécula tetracloruro de carbono), F2 (carbono con un hidrógeno del surfactante SPAN80 en la parte de la cola hidrocarbonada),

### A.1. Parámetros intermoleculares e intramoleculares para la molécula (SDS)

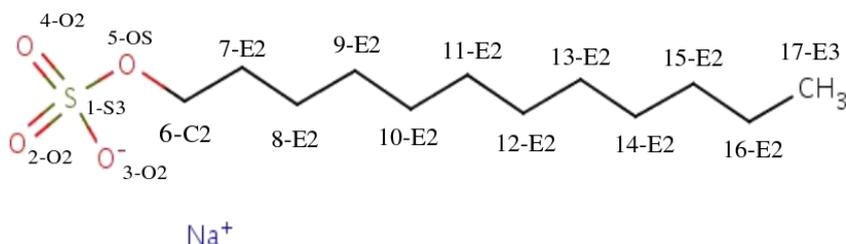


Figura A.1: Configuración de la molécula SDS

Enlaces	$U = \frac{k_r}{2}(r - r_0)^2$	
	$k_r$	$r_0$
S3-O2	900	1.46
S3-OS	600	1.58
OS-E2	600	1.42
E2-E2	620	1.53
E2-E3	620	1.53

$[k_r] = \frac{kcal}{mol(A)^2}, [r_0] = \text{Å}$

Tabla A.1: Parámetros de los potenciales de enlace (SDS)

Como se mencionó anteriormente las cargas fueron ajustadas a su valor inicial con ayuda del paquete de cálculo GAUSSIAN [7, 25], las masas de cada uno de los átomos que forman la monocapa fueron tomadas de la tabla periódica de los elementos químicos.

$U = \frac{k_\theta}{2}(\theta - \theta_0)^2$		
Ángulos	$k_\theta$	$\theta_0$
O2-S3-O2	102	115.4
O2-S3-OS	102	102.6
S3-OS-E2	126	112.4
OS-E2-E2	126	109.5
E2-E2-E2	126	112.4
E2-E2-E3	126	112.4
$[k_r] = \frac{kcal}{mol(rad)^2}, [\theta] = rad$		

Tabla A.2: Parámetros de los potenciales angulares (SDS)

Ryckaert-Bellemans	
Torsión	
O2-S3-OS-E2	R-B
S3-OS-E2-E2	R-B
OS-E2-E2-E2	R-B
E2-E2-E2-E2	R-B
E2-E2-E2-E3	R-B
Donde R-B es el potencial de la ecuación 2.13	

Tabla A.3: Parámetros de los potenciales de torsión (SDS)

q Cargas	SDS
1	1.284
2,3,4	-0.654
5	-0.459
6	0.137
2E2-17E3	0.000
$[q]$ = unidades de e (carga del electrón)	

Tabla A.4: Cargas de la molécula de SDS ajustadas con el paquete GAUSSIAN

## A.2. Parámetros intermoleculares e intramoleculares para la molécula (SPAN80)

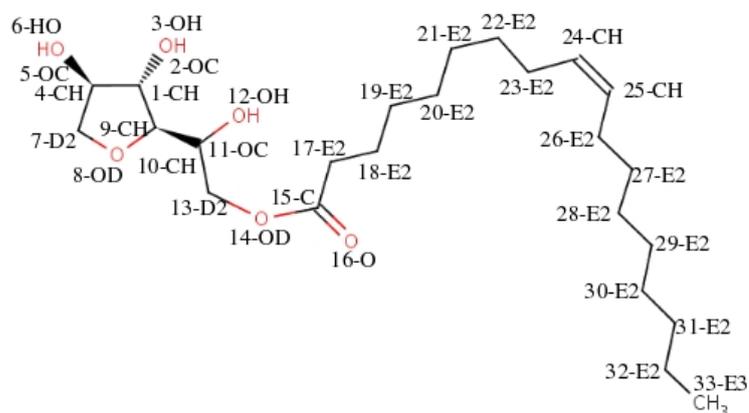


Figura A.2: Configuración de la molécula SPAN80

Enlaces	$U = \frac{k_r}{2}(r - r_0)^2$	
	$k_r$	$r_0$
CH-OC	772	1.43
HO-OC	1106	0.96
CH-CH	520	1.53
CH-C2(D2)	520	1.53
D2-OD(O)	640	1.43
D2-OD	640	1.13
OD-C	980	1.34
C - O	1140	1.23
C -E2(C2)	634	1.52
E2-E2	620	1.53
E2-E3(C3)	620	1.53

Tabla A.5: Parámetros de los potenciales de enlace (SPAN80)

Ángulos	$U = \frac{k_\theta}{2}(\theta - \theta_0)^2$	
	$k_\theta$	$\theta_0$
CH-OC-HO	110	108.5
CH-CDH-OC	160	109.5
CH-CH-D2	126	111.5
CH-CH-OD	160	109.5
CH-CH-CH	126	115.5
CH-D2-OD	160	109.5
D2-OD-CH	200	109.5
D2-OD-C	200	109.5
OD-C-O	180	126.0
OD-C-E2	110	109.0
C-E2-E2	126	112.4
O-C-E2	140	125.4
E2-CH-CH	126	115.4
E2-E2-E2	126	112.4
E2-E2-E3	126	112.4

Tabla A.6: Parámetros de los potenciales angulares (SPAN80)

Torsion	$U = \frac{K_\gamma}{2}[1 + \cos(m\phi - \gamma)]$	
	$k_\gamma$	$\gamma$
CH-CH-D2-OD	14.0	180.0
CH-CH-OC-HO	0.50	0.000
CH-CH-OD-D2	1.00	180.0
CH-CH-CH-OC	2.00	0.000
CH-D2-OD-C	1.45	0.000
D2-OD-C-O	5.56	180.0
D2-OD-C-E2	1.00	180.0
OD-C-E2-E2	0.00	180.0
O-C-E2-E2	0.00	180.0
C-E2-E2-E2	R-B	
E2-E2-E2-E2	R-B	
E2-E2-CH-CH	R-B	
E2-E2-E2-E3	R-B	[R-B = Potencial de la ecuación (2.13)]

Tabla A.7: Parámetros de los potenciales de torsión (SPAN80)

---

q Cargas	SPAN80
1	0.1286
2	-0.2900
3	0.1856
4	0.1071
5	-0.2811
6	0.1801
7	0.1171
8	-0.2421
9	0.1101
10	0.1501
11	-0.2801
12	0.1776
13	0.1401
14	-0.2511
15	0.3121
16	-0.2641
17-33	0.0000

---

$[q]$  = unidades de e (carga del electrón)

---

Tabla A.8: Cargas de la molécula de SPAN80 ajustadas con el paquete de cálculo GAUSSIAN

$$\phi_{LJ}(r) = 4\epsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6\right]$$

átomo	$\epsilon$ ( $\frac{kcal}{mol}$ )	$\sigma$ (Å)	átomo	$\epsilon$ ( $\frac{kcal}{mol}$ )	$\sigma$ (Å)
E3-E2	0.14370	3.9050	C2-OC	0.13304	3.5025
E3-C2	0.14370	3.9050	C2-HO	0.00000	0.0000
E3-OS	0.17248	3.4525	C2-D2	0.11800	3.9053
E3-O2	0.18708	3.5275	C2-OD	0.14163	3.4492
E3-S3	0.20917	3.7275	C2-C	0.11131	3.8278
E3-NA	0.14205	3.0900	C2-O	0.15742	3.4314
E3-CH	0.11832	3.8777	C2-F2	0.09715	3.8777
E3-OC	0.16202	3.5025	C2-OW	0.13541	3.5353
E3-HO	0.00000	0.0000	C2-HW	0.00000	2.8434
E3-D2	0.14370	3.9053	C2-CT	0.10863	3.6575
E3-OD	0.17248	3.4492	C2-CL	0.18338	3.6775
E3-C	0.13555	3.8278	OS-O2	0.18439	3.0750
E3-O	0.19170	3.4314	OS-S3	0.20616	3.2750
E3-E2	0.14370	3.9050	OS-NA	0.14000	2.6375
E3-F2	0.11832	3.8777	OS-CH	0.11662	3.4252
E3-OW	0.16490	3.5353	OS-OC	0.15968	3.0500
E3-HW	0.00000	2.8434	OS-HO	0.00000	0.0000
E3-CT	0.13228	3.6575	OS-D2	0.14163	3.4528
E3-CL	0.22337	3.6775	OS-OD	0.17000	2.9967
E2-C2	0.11800	3.0905	OS-C	0.13360	3.3753
E2-OS	0.14163	3.4525	OS-O	0.18894	2.9789
E2-O2	0.15362	3.5275	OS-F2	0.11662	3.4252
E2-S3	0.17176	3.7275	OS-OW	0.16253	3.0828
E2-NA	0.11664	3.0900	OS-HW	0.00000	0.0000
E2-CH	0.09715	3.8777	OS-CT	0.30384	3.2050
E2-OC	0.13304	3.5025	OS-CL	0.22011	3.2250
E2-HO	0.00000	0.0000	O2-S3	0.22361	3.3500
E2-D2	0.11800	3.9050	O2-NA	0.15186	2.7125
E2-OD	0.14163	3.4492	O2-CH	0.12649	3.5002
E2-C	0.11131	3.8278	O2-OC	0.17320	3.1250
E2-O	0.15742	3.4314	O2-HO	0.00000	0.0000
E2-F2	0.09715	3.8777	O2-D2	0.15362	3.5278
E2-OW	0.13541	3.5353	O2-OD	0.18439	3.0717
E2-HW	0.00000	2.8434	O2-C	0.14491	3.4503
E2-CT	0.10862	3.6575	O2-O	0.20494	3.0539
E2-CL	0.18338	3.6775	O2-F2	0.12649	3.5002
C2-OS	0.14163	3.4525	O2-OW	0.17629	3.1578
C2-O2	0.15362	3.5275	O2-HW	0.00000	0.0000
C2-S3	0.17176	3.7275	O2-CT	0.14142	3.2800
C2-NA	0.11664	3.0900	O2-CL	0.23875	3.3000

Tabla A.9: Parámetros de interacción de Lennard Jones (L-J)

$$\phi_{LJ}(r) = 4\epsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6\right]$$

átomo	$\epsilon\left(\frac{kcal}{mol}\right)$	$\sigma\text{ (Å)}$	átomo	$\epsilon\left(\frac{kcal}{mol}\right)$	$\sigma\text{ (Å)}$
C2-CH	0.09715	3.8777	S3-NA	0.16978	2.9125
S3-CH	0.14142	3.7002	OC-OW	0.15267	3.1328
S3-OC	0.19365	3.3250	OC-HW	0.00000	2.4409
S3-HO	0.00000	0.0000	OC-CT	0.12247	3.2550
S3-D2	0.17176	3.7278	OC-CL	0.20676	3.2750
S3-OD	0.20615	3.2717	HO-HO	0.00000	0.0000
S3-C	0.16202	3.6503	HO-D2	0.00000	0.0000
S3-O	0.22912	3.2539	HO-OD	0.00000	0.0000
S3-F2	0.14142	3.7002	HO-C	0.00000	0.0000
S3-OW	0.19709	3.3578	HO-O	0.00000	0.0000
S3-HW	0.00000	2.6659	HO-F2	0.00000	0.0000
S3-CT	0.15811	3.4800	HO-OW	0.00000	0.0000
S3-CL	0.26693	3.5000	HO-HW	0.00000	0.0000
NA-CH	0.09604	3.0627	HO-CT	0.00000	0.0000
NA-OC	0.13151	2.6875	HO-CL	0.00000	0.0000
NA-HO	0.00000	0.0000	D2-OD	0.14163	3.4495
NA-D2	0.11664	3.0903	D2-C	0.11131	3.8282
NA-OD	0.14000	3.2467	D2-O	0.15742	3.4317
NA-C	0.11003	3.0128	D2-F2	0.09715	3.8781
NA-O	0.15560	2.6164	D2-OW	0.13541	3.5356
NA-F2	0.09604	3.0627	D2-HW	0.00000	2.8437
NA-OW	0.13385	2.7203	D2-CT	0.10862	3.6578
NA-HW	0.00000	2.0284	D2-CL	0.18338	3.6778
NA-CT	0.10737	2.8425	OD-C	0.13360	3.3717
NA-CL	0.18127	2.8625	OD-O	0.18894	2.9756
CH-OC	0.10954	3.4752	OD-F2	0.11619	3.4219
CH-HO	0.00000	0.0000	OD-OW	0.16253	3.0795
CH-D2	0.09715	3.8781	OD-HW	0.00000	2.3876
CH-OD	0.11662	3.4219	OD-CT	0.13004	3.2017
CH-C	0.09165	3.8006	OD-CL	0.22011	3.2217
CH-O	0.10954	3.5052	C-O	0.14849	3.3542
CH-F2	0.08000	3.8505	C-F2	0.09165	3.8006
CH-OW	0.11149	3.5080	C-OW	0.12773	3.4582
CH-HW	0.00000	2.8161	C-HW	0.00000	2.7662
CH-CT	0.08944	3.6303	C-CT	0.10247	3.5803
CH-CL	0.15099	3.6503	C-CL	0.17298	3.6003
OC-HO	0.00000	0.0000	O-F2	0.12961	3.4041
OC-D2	0.13304	3.5028	O-OW	0.18064	3.0617
OC-OD	0.15968	3.0467	O-HW	0.00000	2.3698
OC-C	0.12549	3.4253	O-CT	0.14491	3.1839

Tabla A.10: Parámetros de interacción de Lennard Jones (L-J)

$$\phi_{LJ}(r) = 4\epsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6\right]$$

átomo	$\epsilon(\frac{kcal}{mol})$	$\sigma(\text{Å})$	átomo	$\epsilon(\frac{kcal}{mol})$	$\sigma(\text{Å})$
OC-O	0.17748	3.0289	O-CL	0.24464	3.2039
OC-F2	0.10954	3.4752	F2-OW	0.11096	3.5080
F2-HW	0.00000	2.8161	E3-E3	0.17500	3.9050
F2-CT	0.08944	3.6303	C2-C2	0.11800	3.9050
F2-CL	0.15099	3.6503	OS-OS	0.17000	3.0000
OW-HW	0.00000	0.0000	O2-O2	0.20000	3.1500
OW-CT	0.12465	3.2878	S3-S3	0.25000	3.5500
OW-CL	0.21044	3.3078	E3-E3	0.17500	3.9050
HW-CT	0.00000	2.5959	E2-E2	0.11800	3.9050
HW-CL	0.00000	2.6159	CH-CH	0.08000	3.8505
CT-CL	0.16888	3.4300	OC-OC	0.15000	3.1000
HO-HO	0.00000	0.0000	D2-D2	0.11800	3.9057
OD-OD	0.17000	2.9934	C-C	0.14849	3.3542
O-O	0.21000	2.9578	OW-OW	0.15539	3.1656
HW-HW	0.00000	1.7818	CT-CT	0.1000	3.4100
CL-CL	0.2850	3.4500			

Tabla A.11: Parámetros de interacción de Lennard Jones (L-J)

átomo	carga (q)
OW (O)	-0.8200
HW (2H)	0.4100

[q] = en unidades de e (e = carga del electrón)

átomo	constricciones
OW-HW	1.63295
HW-HW	1.00000

Tabla A.12: Parámetros de carga y constricciones para la molécula de agua

átomo	carga (q)
CT	-0.1616
CL (4)	0.0404

[q] = en unidades de e (e = carga del electrón)

Tabla A.13: Parámetros de carga y masa para la molécula Dodecanol



# Bibliografía

- [1] Max L. Berkowitz Alexander M. Smondyrev. United atom force field for phospholipid membranes: Constant pressure molecular dynamics simulation of dipalmitoylphosphatidicholine/water system. *Journal of Computational Chemistry.*, 20, 1999.
- [2] Shiloach. A Blankschtein. D. *Langmuir*, 14, 1998.
- [3] Sebastian Guerra Carlos Aleman. Aplicaciones de los métodos computacionales al estudio de la estructura y propiedades de polimeros. *Polimeros Ciência e Tecnologia*, 13, 2003.
- [4] Christophe Chipot. Metodos numéricos para dinámica molécula. *Centre National de la Recherche Scientifique*, 2003.
- [5] John H. Clint. Surfactant aggregation. *Blackie Glasgow and London*, 1992.
- [6] B. Kronberg. Curr. Opinion colloid interface. *Sci.*, 2, 1997.
- [7] Servicio de Apoyo Informático a la Investigación. Gaussian. <http://ca.wikipedia.org/wiki/GAUSSIAN>, 2007.
- [8] H. Domínguez. Computer simulations studies of surfactant monolayers mixtures at the water/oil: charge distributions effects. *Journal of Colloid Interface Science.*, 274, 2004.
- [9] H. Dominguez and M. L. Berkowitz. Computer simulations of sodium dodecyl sulfate at liquid/liquid and liquid/vapor interfaces. *J. Phys. Chem.*, 104, 2000.
- [10] Penfold. J E. Staples, I. Tucker. *Langmuir*, 14, 1998.
- [11] Bumajdad. A Eastoe. J, Griffiths. P. *Langmuir*, 15, 1999.

- [12] Herman J.C. Berendsen Egberts, Siewert-Jan Marrink. Molecular dynamics simulation of a phospholipid membrane. *European Biophysics Journal.*, 22, 1994.
- [13] SeyhanÑ. Ege. Organic chemistry structure an reactivity. *D.C. Heath and Company*, 1992.
- [14] Penfold. J E.J Staples, I. Tucker. Colloids interface. *Sci.*, 201, 1998.
- [15] Penfold. J E.J Staples, I. Tucker. Colloids surf. *A Physiochem. Eng. Aspects*, 155, 1999.
- [16] Scott J. Weiner et at. A new force field for molecular mechanical simulation of nucleic acids and proteins. *Journal of American Chemical Society.*, 106, 1984.
- [17] Reif F. Fundamentals of statical and thermal physics. *Mcgraw Hill*, 1965.
- [18] Emilio San Fabian. Potenciales. <http://www.ua.es/cuantica/docencia/ccem/teoria/Potenciales> 2007.
- [19] I.R.Mc Donald G.Cicotti, D.Frenkel. Simulation of liquids and solids. *North - Holland, Amsterdam*, 1987.
- [20] H.J.C. Berendsen J.R. Gricera and T.P. Straatsma. *J. Physc. Chem.*, 91, 1987.
- [21] H.J.C. Berendsen J.P.M. Postma W.F. Van Gunsteren and J. Hermans. Interaction models for water in relation to protein hydration, in intermolecular forces. *J. Physc. Chem.*, 91, 1981.
- [22] Jean-Louis. El mundo de los surfactantes. *Cuaderno FIRP S311-A*, 1992.
- [23] W.L. Jorgensen and J.D. Madura. *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 1983.
- [24] D.R. karsa. Industrial applications of surfactants. [www.monografias.com/tensoactivos.shtml](http://www.monografias.com/tensoactivos.shtml), 1986.
- [25] Boris Kozintsev. Gaussian user's manual. *Gaussian Inc.*, 1999.
- [26] Enciclopedia Libre. Micela. [wikipedia.org/wiki/Micela](http://wikipedia.org/wiki/Micela), 2007.
- [27] Enciclopedia Libre. Potencial de lennard-jones. [http://ca.wikipedia.org/wiki/Potencial de Lennard-Jones](http://ca.wikipedia.org/wiki/Potencial_de_Lennard-Jones), 2007.
- [28] G. F. LONGMAN. The analysis of detergent and detergent products. *A Wiley - Interscience Publication*, 1978.

- [29] G. Marc LOUDON. Organic chemistry. *The Benjamin Cummings Publishing Company Inc*, 1995.
- [30] Luisa Reyna Lozano. Apuntes de teoría de enlaces. *Academia de Química*, 2007.
- [31] C.E McKenna. M.M Knock, C.D Bain. *Langmuir*, 16, 2000.
- [32] D.J. Tildesley M.P Allen. Computer simulations of liquids. *Oxford Science Publications*, 1980.
- [33] National Library of Medicine. Sis-specialized information services. *Chemicalweb:chemical.html*, 2007.
- [34] Lu. J.R. Purcell. I.P, Lee. E.M. *Colloid Interface Sci*, 174, 1995.
- [35] Christy R. Reitz J, Milford F. Fundamentos de la teoría electromagnética. *Fondo educativo interamericano*, 1984.
- [36] T.P Goloub. R.J Pugh, B.V Zhumd. Colloid interface. *Sci.*, 229, 2000.
- [37] Jean-Paul Ryckaert and André Bellemans. Molecular dynamics of liquid n - butane near its boiling point. *Chemical Physics Letters.*, 30, 1975.
- [38] Jean-Louis SALAGER. Fenómenos interfasiales en dispersiones polifásicas y en medios porosos. *Cuaderno FIRP S122-N*, 2002.
- [39] W. Smith and T.R. Forester. The dl\_poly\_2 package of molecular simulation. *CCLRC Daresbury Laboratory, Daresbury*, 1999.
- [40] W. Smith and T.R. Forester. The dl\_poly\_2 user manual. *CCLRC Daresbury Laboratory, Daresbury, Warrington WA4 4AD, England, Version 2.12*, 1999.
- [41] Surfactantes. Agentes de actividad superficial. *www.monografias.com/tensoactivos.shtml*, 2007.
- [42] Tensoactivos. Clasificación de tensoactivos. *http://depa.pquim.unam.mx/tunda/Clasificatensoa.html*, 2007.
- [43] In-Chul. Y and M.L. Berkowitz. *J. Chem. Phys*, 111, 1999.
- [44] Jean-Louis SALAGER y Alvaro FERNANDEZ. V.surfactantes cationicos, vi.otros surfactantes. *Cuaderno FIRP S304-PP Modulo de Enseñanza en Fenomenos Interfaciales*, 2004.

- [45] Williams J. Kaufmann y Larry L.Smarr. Supercomputing and the transformation of science, scientific american library. *New York*, 1994.
- [46] Hercilio Rivas y Xiomara Gutiérrez. Los surfactantes: Comportamiento y algunas de sus aplicaciones en la industria petrolera. *Fisico Quimica. Acta Cientifica Venezolana.*, 50, 1999.